

Über katalytische Reaktionen
des Acetylens und Norbornadiens
und
neuartige Eisencarbonylkomplexe

Peter Glockner

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0022

Über katalytische Reaktionen des Acetylens und Norbornadiens
und
neuartige Eisencarbonylkomplexe

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Peter Glockner
aus
Bielefeld

1964



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer
2. Prof. Dr.Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1962 bis März 1964 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer durchgeführt.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Prof. Dr.Dr. h.c. Egon Wiberg

sei für seine Unterstützung und die großzügige Förderung dieser Arbeit tiefer Dank ausgesprochen.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer,

sei herzlich gedankt für die ständige Hilfe, die er mir während der Durchführung dieser Arbeit angedeihen ließ, womit deren Großteil erst ermöglicht wurde.

Inhaltsübersicht

Seite

A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	
I. <u>Untersuchungen zum Mechanismus der Cyclooctatetraen-Synthese nach W. Reppe</u>	
1. Einleitung	3
2. Struktur und Eigenschaften der Katalysatoren	3
3. Übergangszustand und geschwindigkeitsbestimmender Schritt	6
4. Inhibition der Cyclooctatetraenbildung durch Elektronendonatoren	8
5. Reaktionskinetische Untersuchungen	12
6. Einfluß der Katalysatorstruktur	13
7. Zur Cyclobutadien-Hypothese	15
8. Zusammenfassung	16
II. <u>Untersuchungen zur katalytischen Anlagerung von Dienophilen an Norbornadien</u>	
1. Einleitung	17
2. Variation der Katalysatoren	17
a. Nickel(0)-Komplexe	17
b. Andere Katalysatoren	18
c. Bis-triphenylphosphinato-dicyano-nickel(II) als Katalysator	18
d. Weitere Phosphin- und Amin-Komplexe des Nickelcyanids als Katalysatoren	19
3. Vergleichende Untersuchungen an den Katalysatoren $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	19
4. Addition anderer Vinyloger an Norbornadien	22
a. Anwendungsbereich	22
b. Konkurrenzversuche	23
5. Addition von Alkinen	23
a. Acetylendicarbonester	23
b. Diphenylacetylen	24
c. Acetylen	25
d. Andere Acetylderivate	27
6. Zusammenfassung	27

III. Eisencarbonyl- π -Komplexe des dimeren Cyclooctatetraens

1. Photochemische Reaktion von $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ mit $Fe(CO)_5$ und Bullvalensynthese	29
2. Zwei neue π -Komplexe der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ und $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$	31
3. Valenztautomerie bei den π -Komplexen	32
4. Zusammenfassung	33

C. Beschreibung der Versuche

<u>Versuch 1</u>	Cyclooctatetraensynthese und Ligandenaustauschgeschwindigkeit an Bis(N-alkylsalicylaldimin)-Nickel(II)-Katalysatoren	35
<u>Versuch 2</u>	Benzolbildung an mit Triphenylphosphin vergifteten Katalysatoren	36
<u>Versuch 3</u>	Darstellung von $Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$	36
<u>Versuch 4</u>	Vergleich der katalytischen Wirksamkeit von $Ni(CN)_2$ und $Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$	37
<u>Versuch 5</u>	Inhibitorwirkung bifunktioneller Basen	37
<u>Versuch 6</u>	Inhibitionswirkung monofunktioneller Basen	37
<u>Versuch 7</u>	Inhibition von Wasser und Pyridin in Abhängigkeit von deren Konzentration	38
<u>Versuch 8</u>	Abhängigkeit der Cyclooctatetraenausbeute vom Lösungsmittel	38
<u>Versuch 9</u>	Reaktionskinetische Untersuchungen	38
<u>Versuch 10</u>	Cyclooctatetraenbildung an Chelaten mit verzweigter Seitenkette	42
<u>Versuch 11</u>	Dialkylamino-troponimin-Chelate als Katalysatoren	42
<u>Versuch 12</u>	Katalytische Aktivität von Bis(N-hydroxyalkylsalicylaldimin)-Nickel-Komplexen	43
<u>Versuch 13</u>	Darstellung der Bis(N-alkylsalicylaldimin)-Nickel-Chelate	43
<u>Versuch 14</u>	Katalytische Aktivität von verbrückten Bis-(N-alkylsalicylaldimin)-Ni-Chelaten	43
<u>Versuch 15</u>	Katalytische Anlagerung von Acrylnitril an Norbornadien	44
<u>Versuch 16</u>	Umsetzung von Norbornadien- $Fe(CO)_3$ mit Acrylnitril	45
<u>Versuch 17</u>	Heptatriennitrilsynthese an $Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$	45
<u>Versuch 18</u>	Darstellung von $Ni(CN)_2 \cdot 3 P(C_4H_9)_3$	45
<u>Versuch 19</u>	Darstellung von Koordinationsverbindungen des Nickelcyanids mit Stickstoffbasen	46

	Seite
<u>Versuch 20</u> Bildung von 6-Cyan-tetracyclo-3.2.1.1 ^{3.8} .0 ^{2.4} nonan als Funktion der Zeit	46
<u>Versuch 21</u> Bestimmung der Wirksamkeitsdauer der Katalysatoren . .	46
<u>Versuch 22</u> Untersuchung der Zersetzungsprodukte der Katalysatoren .	47
<u>Versuch 23</u> Inhibition mit Diphenylphosphinoäthan	47
<u>Versuch 24</u> Zusatz des chelatisierenden Phosphins zu reagierenden Gemischen	47
<u>Versuch 25</u> Inhibitionswirkung polarer Verdünnungsmittel	48
<u>Versuch 26</u> Addition verschiedener Dienophiler an Norbornadien . . .	48
<u>Versuch 27</u> Konkurrenzversuche	49
<u>Versuch 28</u> Anlagerung von Acetylendicarbonsäure- dimethylester an Norbornadien	49
<u>Versuch 29</u> Hydrierung des Acetylendicarbonesteradduktes	50
<u>Versuch 30</u> Verseifung des Acetylendicarbonesteradduktes	50
<u>Versuch 31</u> Anlagerung von Diphenylacetylen	50
<u>Versuch 32</u> Anlagerung von Acetylen	51
<u>Versuch 33</u> Anlagerung von Tetracyanäthylen an das Produkt aus Acetylen und Norbornadien	51
<u>Versuch 34</u> Anlagerungsversuch mit Phenylacetylen	52
<u>Versuch 35</u> Anlagerungsversuche mit anderen Acetylenderivaten . . .	52
<u>Versuch 36</u> Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$	52
<u>Versuch 37</u> Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Fp. 118°	53
<u>Versuch 38</u> Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Fp. 172°	54
<u>Versuch 39</u> Thermischer Abbau von $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$	54
<u>Versuch 40</u> Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$ aus $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Fp. 118° und $Fe(CO)_5$	55
<u>Versuch 41</u> Darstellung von $C_{16}H_{16}$ Fp. 78°	55
<u>Versuch 42</u> Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Fp. 175-180°	55
<u>D. Literaturübersicht</u>	57

A. Aufgabenstellung

Untersuchungen über die Cyclooctatetraensynthese nach W. Reppe wurden im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer bereits durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit sollten die bisher erzielten Ergebnisse nachgeprüft und darüberhinaus weiteres Material zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und katalytischer Aktivität von Nickelkomplexen bei der Cyclotetramerisierung des Acetylens geliefert werden. Bei der "homo-Diels-Alder"-Addition von Dienophilen an Norbornadien, die sich nach G.N. Schrauzer analog der Cyclooctatetraensynthese als π -komplexe Mehrzentrenreaktion auffassen läßt, sollte die katalytische Wirkung von Nickel(II)- und Nickel(0)-Verbindungen untersucht werden. Dabei sollte versucht werden, den Anwendungsbereich der Reaktion auf verschiedene Dienophile auszudehnen.

Unter Berücksichtigung neuer Ergebnisse auf dem Gebiet der Dimerisierung von Cyclooctatetraen und der Darstellung von Bullvalen durch Schröder (1) sollten die photochemischen Umsetzungen von Eisenpentacarbonyl mit Cyclooctatetraen, die von G.N. Schrauzer und S. Eichler bereits durchgeführt worden waren (2), näher untersucht und weiter fortgesetzt werden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Untersuchungen zum Mechanismus der Cyclooctatetraen-Synthese nach W. Reppe

1. Einleitung

Die im Jahre 1940 von W. Reppe (3) entdeckte Synthese des Cyclooctatetraens zählt zu den faszinierendsten Reaktionen der modernen Chemie. Aus dem einfachen Grundstoff Acetylen bildet sich an bestimmten Nickel(II)-Komplexen Cyclooctatetraen, jener ungesättigte Kohlenwasserstoff, den R. Willstätter (19) zu Anfang des Jahrhunderts in einer außerordentlich langwierigen und mühevollen Abbaureaktion in geringer Menge aus dem Pseudopelletierin gewinnen konnte. Die Reppesche Synthese gestattet, die gleiche Verbindung in technischem Maßstab herzustellen. Da bei der unkatalysierten thermischen Polymerisation des Acetylens als Hauptprodukt Benzol entsteht, überrascht es besonders, daß in Gegenwart von Nickel(II)-Komplexen unter wesentlich milderen Bedingungen eine weitgehend selektive Cyclotetramerisierung erfolgt. Bereits von Reppe (3) stammt die Vermutung, daß sich die Bildung des Achtringes innerhalb labiler Nickel-Acetylenkomplexe abspielt. Eingehendere Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion waren bis in jüngste Zeit nicht bekannt. Deutungsversuche verschiedener Autoren mußten zudem spekulativ bleiben, da entscheidende neue Erkenntnisse in der Komplexchemie des Nickels erst in den letzten Jahren gewonnen wurden.

2. Struktur und Eigenschaften der Katalysatoren

Nach G.N. Schrauzer (2) verläuft die Bildung des Cyclooctatetraens innerhalb labiler, oktaedrischer Nickel-Acetylen-Komplexe:

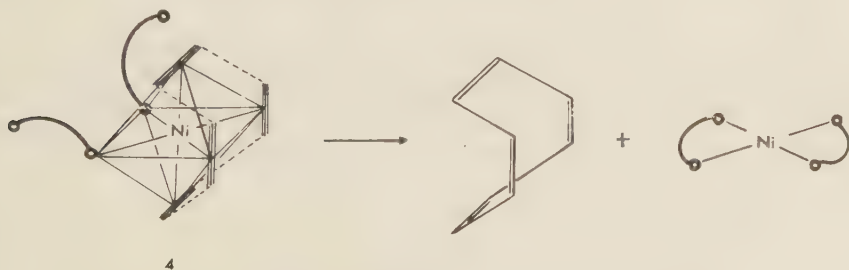


Abbildung 1 Cyclooctatetraenbildung im Nickel-Acetylen-Komplex

Alle bisher bekannten Nickel(II)-Chelate, die zur Bildung solcher Acetylenkomplexe befähigt sind, besitzen planare oder oktaedrische Konfigurationen. Für die oktaedrischen Komplextypen ergibt sich aus dem Einelektronenschema der Ligandenfeldtheorie (4) eine Aufspaltung der 3d-Zustände in einen dreifach degenerierten (t_{2g}) und einen doppelt degenerierten (e_g) Term. Beim Nickel(II)-Ion sind acht 3d-Elektronen vorhanden, der e_g -Term ist daher nur zweifach besetzt, und die Komplexe sind daher paramagnetisch. Bei Verzerrung der Oktaedersymmetrie, insbesondere in Richtung der Längsachse, und bei ungleichartiger Änderung der Ligandenstärke, besonders an der Oktaederbasis, wird die Degeneration der Zustände aufgehoben. Bei vollständiger Entfernung oder sehr starker Erhöhung der Ligandenstärke an der Oktaederbasis erhält man die Term aufspaltung für einen planaren Komplex:

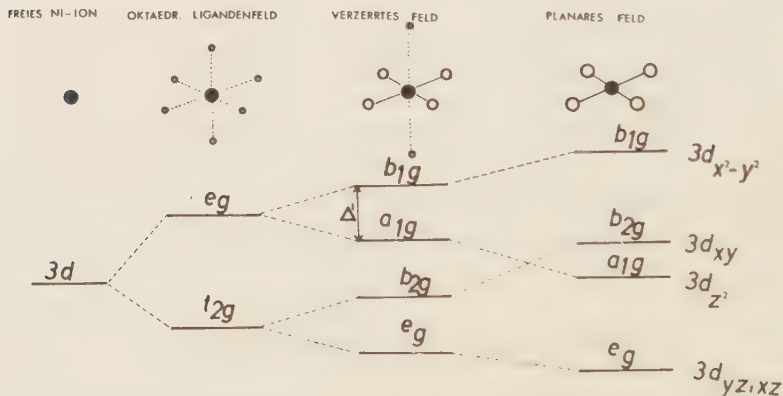
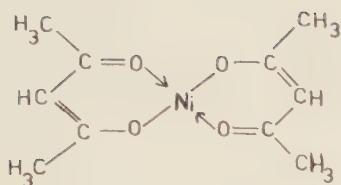
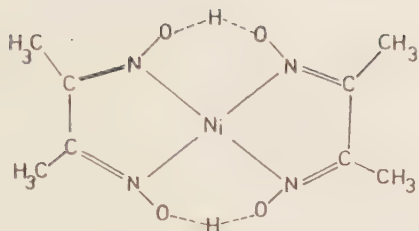


Abbildung 2 Tetragonale Verzerrung oktaedrischer Komplexe

Da der höchste Term (b_{2g}) in den planaren Nickel(II)-Komplexen nicht degeneriert ist, sind diese diamagnetisch. Ein Beispiel für oktaedrische Konfiguration im Kristallgitter mit Paramagnetismus ist das Bis-acetylacetonato-Nickel(II), für planare Konfiguration mit Diamagnetismus das Bis-dimethylglyoxim-Nickel(II):



Bis-acetylacetonato-
Nickel(II)



Bis-dimethylglyoxim-
Nickel(II)

Abbildung 3 Formeln für Bis-acetylacetonato-Nickel(II)
und Bis-dimethylglyoxim-Nickel(II)

Bei zunehmender Störung der Oktaedersymmetrie bleibt der Paramagnetismus so lange erhalten, wie eine thermische Besetzung des oberen Zustandes möglich ist. Kann die dazu nötige Energie nicht mehr aufgebracht werden, so wird der Grundzustand des Nickel(II) ein Singulett und der Komplex diamagnetisch. Bei einer größeren Zahl von Nickelkomplexen können wegen des geringen Energieunterschiedes zwischen Singulett und Triplett beide als Grundzustand realisiert werden. Diese Verbindungen, für die Bis(N-alkylsalicylaldimin)-Ni(II)-Komplexe typische Beispiele sind, weisen ein anomales magnetisches Verhalten auf (5, 6, 7, 8).

Katalytisch aktiv sind, wie bereits erwähnt wurde, bei der Cyclooctatetraensynthese nur oktaedrische Komplexe, oder solche, die diese Konfiguration leicht annehmen können. Komplexe mit extrem starker tetragonaler Koordination sind inaktiv, da sich diese im Gegensatz zu den oktaedrischen bei Ligandenaustauschreaktionen inert verhalten. Bei den planaren Komplexen mit mäßig starker Koordination, bei denen der Energieaufwand zur Überführung in den oktaedrischen Komplextyp nur gering ist, können jedoch noch Ligandenaustauschreaktionen ablaufen. Das folgende Schema soll den Vorgang beim Ligandenaustausch veranschaulichen:

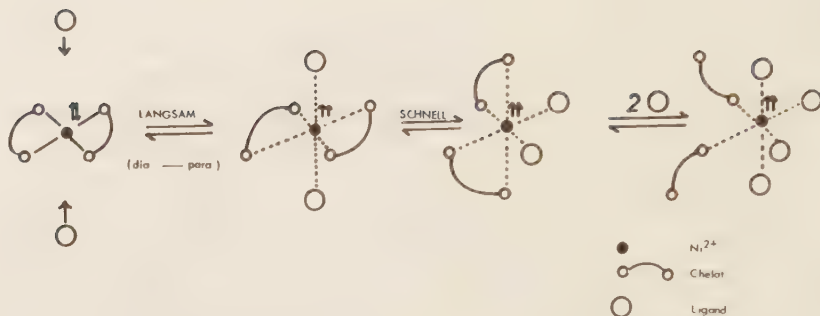


Abbildung 4 Austausch zweizähliger gegen einzählige Liganden

Die Bis(N-alkylsalicylaldimin)Ni(II)-Komplexe mit geradkettigen Alkylresten treten sowohl in oktaedrischer als auch in planarer Form auf. Wie Sacconi et al. (9, 10, 11) jedoch zeigen konnten, liegen die entsprechenden Verbindungen mit verzweigten Alkylsubstituenten noch zusätzlich mit tetraedrischen Strukturen im Gleichgewicht. So sind die Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cyclooctyl-salicylaldimin-Ni(II)-Komplexe in festem Zustand diamagnetisch und planar, in Lösung jedoch mehr oder weniger paramagnetisch. Die Spinentkoppelung wird nicht allein durch Assoziation, sondern auch durch Umlagerung in tetraedrisch konfigurierte Moleküle hervorgerufen. Die Bildung dieser tetraedrischen Formen, die energetisch an sich nicht begünstigt ist, wird hier durch die große Raumerfüllung der Alkylsubstituenten erzwungen. So liegt das Bis(N-tert. butyl-salicylaldimin)-Ni(II) in Lösung und im kristallisierten Zustand fast völlig in der tetraedrischen Form vor (10). Diese tetraedrischen Nickelkomplexe tauschen Liganden relativ rasch aus und sind aktive Katalysatoren bei der Cyclooctatetraensynthese, worauf noch näher eingegangen wird.

3. Übergangszustand und geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Zum Eindringen der Acetylenmoleküle in die Wirkungssphäre des Nickelions müssen koordinative Nickel-Ligand-Bindungen gelöst werden. Da hierbei eine Spinentkoppelung erfolgt, und sich der Nickel-Ligand-Abstand beim Übergang in die paramagnetische Form vergrößert, wurde angenommen, daß dieser Schritt sowohl bei den Ligandenaustauschreaktionen als auch bei der Cyclooctatetraensynthese geschwindigkeitsbestimmend ist. Das Ergebnis der Gegenüberstellung der Ligandenaustauschgeschwindigkeit der Nickelkomplexe mit Dimethylglyoxim einerseits und ihre Aktivität bei der Cyclooctatetraensynthese andererseits ist mit dieser Vorstellung in vollem Einklang:

Tabelle 1: COT-Ausbeute und Austauschgeschwindigkeit mit Dimethylglyoxim
bei Bis(N-alkylsalicylaldimin)-Ni-Chelaten
(Versuch 1)

Katalysator	relative COT-Ausbeute N-Methyl=100	relative Austausch- geschwindigkeit N-Methyl=100
N-H	0	0
N-Methyl	100	100
N-Äthyl	81	83
N-Propyl	89	88
N-Butyl	74	71
N-Allyl	30	53
N-Benzyl	23	38
N-m-Tolyl	84	76
Bis(N-m-tolyl-o- methoxysalicyl- aldimin)-Ni(II)	42	37

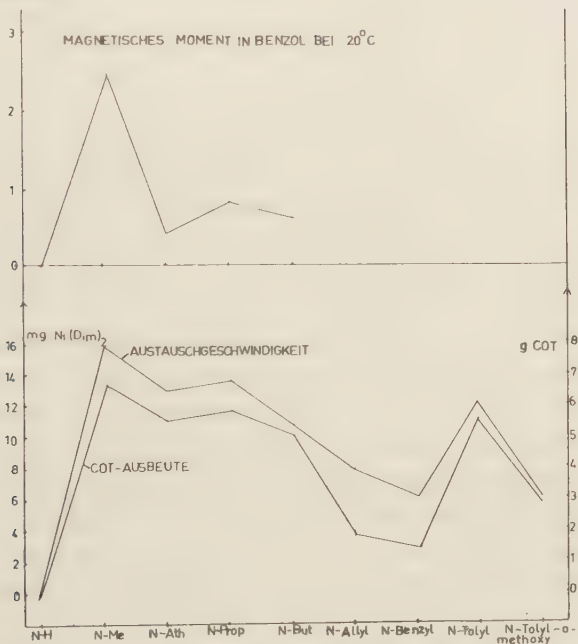


Abbildung 5 Vergleich zwischen COT-Ausbeute, Ligandenaustausch-
geschwindigkeit und magnetischem Moment bei Bis(N-alkylsalicylaldimin)-
Ni(II)-Katalysatoren

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen, daß die Ausbeute an Cyclooctatetraen parallel läuft mit dem magnetischen Moment der Katalysatoren wie auch mit der Austauschgeschwindigkeit mit Dimethylglyoxim. Bei dem Vorgang, der für beide Reaktionen offenbar gemeinsam der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, muß es sich um die unter Spinentkoppelung erfolgende Lockerung der koordinativen Nickel-Ligand-Bindungen handeln, da sonst die geringen Unterschiede in den effektiven Ligandenstärken keine Rolle mehr spielen würden.

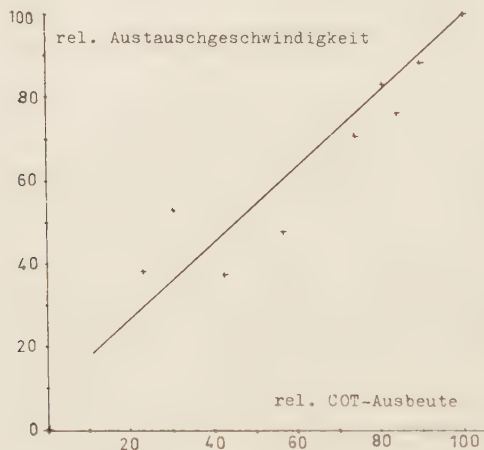


Abbildung 6 Zusammenhang zwischen Cyclooctatetraenausbeute und Ligandenaustauschgeschwindigkeit mit Dimethylglyoxim

4. Inhibition der Cyclooctatetraenbildung durch Elektronendonatoren

Da die Bildungsgeschwindigkeit des Cyclooctatetraens durch einen langsamen Ligandenaustauschvorgang kontrolliert wird, können aus kinetischen Messungen keine Aussagen über die Struktur des Übergangszustandes gewonnen werden. Sollte jedoch ein solcher Übergangszustand im Sinne von Abbildung 1 durchlaufen werden, so müßte sich die Cyclooctatetraensynthese durch Elektronendonatoren wirkungsvoll inhibieren lassen. In der Tat wurde festgestellt, daß Zusätze von Triphenylphosphin in zum Katalysator etwa äquimolarer Menge die Bildung von Cyclooctatetraen vollständig inhibieren, es entsteht nun in hohen Ausbeuten Benzol (Versuch 2).

Offenbar kann Triphenylphosphin im aktiven Komplex eine Koordinationsstelle blockieren:

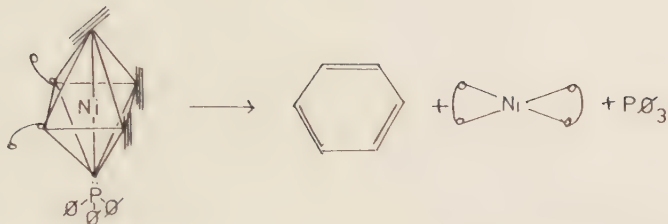
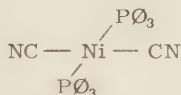


Abbildung 7 Benzolbildung am Triphenylphosphin-vergifteten Katalysator

Die Wechselwirkung des Triphenylphosphins mit den Katalysatoren ließ sich im Falle des Nickelcyanids direkt präparativ nachweisen. Bei der Umsetzung von wasserfreiem Nickel(II)-cyanid mit Triphenylphosphin entsteht blaßgelbes, diamagnetisches Bis-Triphenylphosphin-Nickel(II)-cyanid (Versuch 3):



In dieser Verbindung sind die Triphenylphosphinmoleküle nur locker gebunden und spalten sich bereits beim Rückflußkochen in Benzol teilweise wieder ab. Bis-Triphenylphosphin-Nickel-cyanid liefert bei der Reaktion mit Acetylen praktisch ausschließlich Benzol (Versuch 4).

Inhibitoren, die zwei cis-Positionen im aktiven Komplex blockieren, wie z.B. o-Phenanthrolin, vergiften alle Katalysatoren. Das Gleiche tritt auch mit anderen zweizähligen Liganden wie α, α' -Dipyridyl und 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan ein (Versuch 5). Die Inhibitionswirkung der Donatoren nimmt in der Reihenfolge Trimethylamin Pyridin Triphenylphosphin Tributylphosphin zu (Versuch 6). Aus dieser Reihenfolge können Aussagen über den Bindungszustand des Acetylen im aktiven Komplex gemacht werden. Demnach bilden sich zwischen dem Acetylen und dem Nickel(II)-Ion relativ schwache σ -Bindungen mit nur geringem π -Bindungsanteil aus, da die Cyclooctatetraenbildung bereits durch Trimethylamin oder

Pyridin inhibiert wird (beide sind vorwiegend σ -Donatoren). Das Acetylen wirkt unter den Bedingungen der Cyclooctatetraensynthese gegenüber dem Nickel(II)-Ion als Ligand mit schwachem Feld. Der aktive Komplex im Übergangszustand sollte daher paramagnetisch sein und in einem zumindest angenähert oktaedrischen Ligandenfeld vorliegen, wie in Abbildung 1 skizziert wurde. Auch Wasser inhibiert, doch ist seine Wirkung gegenüber der von Pyridin gering. In Tetrahydrofuran sinkt die Ausbeute an Cyclooctatetraen an Bis-acetylacetonato-Nickel erst bei einem Wassergehalt von 50 Mol pro Mol Katalysator auf die Hälfte, mit Pyridin bereits nach einem Zusatz von 2 Mol (Versuch 7).

Bei der Benzolsynthese an mit Triphenylphosphin inhibierten Cyclooctatetraen-Katalysatoren ist der gleiche Vorgang geschwindigkeitsbestimmend wie ohne Inhibitorzusatz. Die Abhängigkeit der Benzolausbeute von den magnetischen Momenten der Chelatkatalysatoren zeigt Abbildung 8:

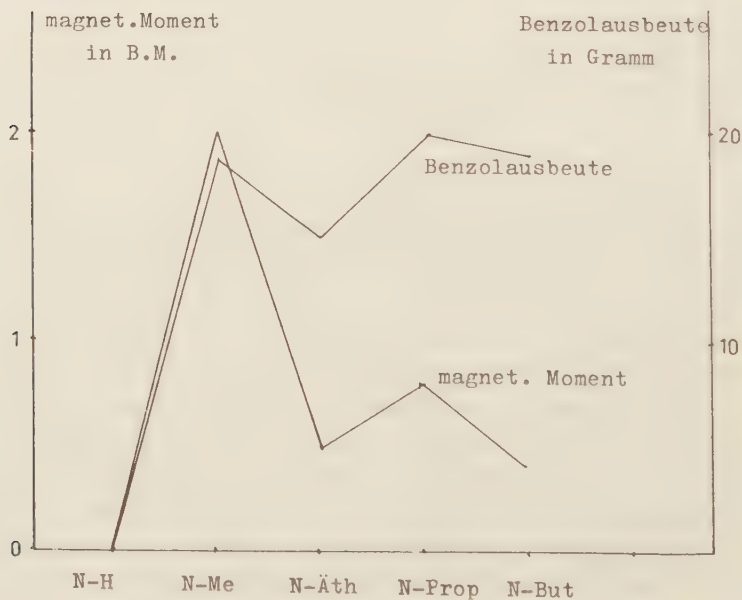


Abbildung 8 Benzolsynthese an vergifteten Katalysatoren im Vergleich zu deren magnetischen Momenten

Sowohl die Cyclooctatetraenbildung wie auch die Reaktion mit Dimethylglyoxim ist vom Lösungsmittel abhängig; höhere Polarität des Lösungsmittels bewirkt Ansteigen der Cyclooctatetraenausbeute und der Austauschgeschwindigkeit (Versuch 8):

Tabelle 2: Lösungsmittelabhängigkeit der Cyclooctatetraenausbeute und der Ligandenaustauschgeschwindigkeit

Lösungsmittel	rel. COT-Ausbeute	rel. Austauschgeschwindigkeit
Dioxan	100	100
Tetrahydrofuran	91	88
Benzol	80	+))

+) = nicht meßbar, da Dimethylglyoxim in Benzol fast unlöslich, qualitativ jedoch kleiner als in Tetrahydrofuran.

Noch stärker solvatisierende Lösungsmittel als Dioxan oder Tetrahydrofuran sind für die Cyclooctatetraensynthese ungeeignet, da dann das Acetylen die an das Nickelion angelagerten Lösungsmittelmoleküle nicht mehr zu verdrängen vermag. So findet zum Beispiel in Pyridin, Benzonitril oder Wasser keine Cyclooctatetraenbildung mehr statt (Versuch 8). Die ersten Glieder der Reihe der geradkettigen N-Alkylamine besitzen alternierende Basenstärken. L. Sacconi und Mitarbeiter (12) konnten zeigen, daß die Bis(N-alkylsalicylaldimin)Ni(II)-Chelate mit dem Gang der Basenstärke der Alkylamine parallellaufende, alternierende magnetische Momente aufweisen. Diese Chelate liefern, wie bereits G.N. Schrauzer und S. Eichler (2) feststellten, mit Acetylen Cyclooctatetraen ebenfalls in Abhängigkeit von den effektiven Basenstärken der Komplexliganden; die am stärksten paramagnetische N-Methylverbindung ergab die höchsten Ausbeuten. Dieser Befund wurde durch eigene Messungen erneut voll bestätigt. Die dabei erzielten Daten zeigten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den früheren Resultaten:

Tabelle 3: Gegenüberstellung der erzielten Cyclooctatetraenausbeuten gegenüber früheren Resultaten

Katalysator	COT-Ausbeute in g nach (2)	COT-Ausbeute in g nach Versuch 1
N-H	0.5	0
N-Methyl	6.8	6.7
N-Äthyl	5.5	5.4
N-Propyl	6.0	5.9
N-Butyl	4.8	5.0

5. Reaktionskinetische Untersuchungen

Die Reaktion zwischen Bis(N-methylsalicylaldimin)Nickel(II) und Dimethylglyoxim ist insgesamt von 2. Ordnung (Vergleiche Abbildung 9, Versuch 9). Das bedeutet, daß die Anlagerung des ersten Dimethylglyoximmoleküles an das Nickelchelat geschwindigkeitsbestimmend ist. Für diesen Vorgang errechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von 17 ± 1 kcal (Versuch 9).

Übertragen auf die Acetylen tetramerisierung sollte hier der Angriff des ersten Acetylenmoleküles, welcher gleichzeitig mit der Spincentkoppelung und Umlagerung des Komplexes vonstatten geht, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

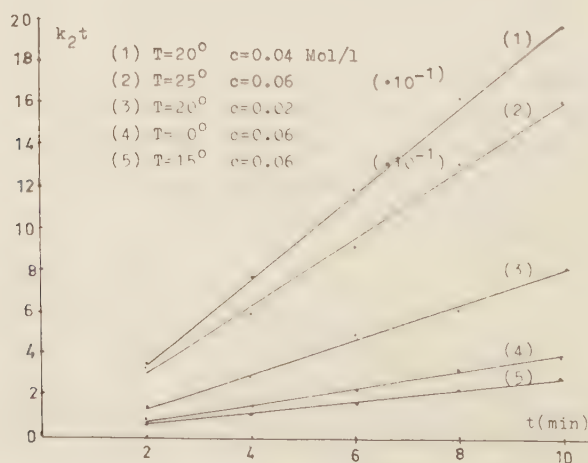


Abbildung 9 Graphisches Kriterium für die 2. Ordnung der Austauschreaktion

6. Einfluß der Katalysatorstruktur

Auch die mit tetraedrischen Strukturen im Gleichgewicht stehenden Bis(N-alkyl-salicylaldimin)Ni(II)-Chelate mit verzweigten Alkylresten sind aktive Cyclooctatetraen-katalysatoren. Die Ausbeuten sind auch hier wieder ungefähr proportional den Austauschgeschwindigkeiten mit Dimethylglyoxim:

Tabelle 4: COT-Ausbeute und Austauschgeschwindigkeit
bei Katalysatoren mit verzweigten Alkylsubstituenten (Versuch 10)

Katalysator	rel. COT-Ausbeute N-Methyl=100	rel. Austauschgeschwin- digkeit N-Methyl=100
N-Cyclohexyl	55	60
N-Isopropyl	86	87
N-tert. Butyl	82	82

Bei diesen Katalysatoren entsteht Benzol in relativ größerer Ausbeute als bei den Komplexen mit unverzweigten Alkylgruppen. Wahrscheinlich stören die stärker raumerfüllenden verzweigten Reste die Ausbildung des zur Cyclotetramerisierung erforderlichen Übergangszustandes. In den von D.R. Eaton et al. (13) beschriebenen N, N'-Dialkylamino-troponimin-Ni(II)-Komplexen:

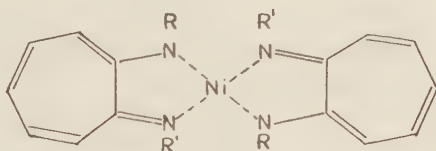


Abbildung 10 N, N'-Dialkylamino-troponimin-Ni(II)

liegen tetraedrische Chelate mit stärkerem Ligandenfeld als dem der entsprechenden Bis(N-alkylsalicylaldimin)Ni-Komplexe vor. Mit R=R' =Methyl ist der Troponiminkomplex diamagnetisch und planar, mit R=R' =Äthyl dagegen paramagnetisch und tetraedrisch (13). Beide Komplexe tauschen in inerten Medien Liganden nur träge aus und liefern bei der Reaktion mit Acetylen nur Spuren an Cyclooctatetraen (Versuch 11).

Komplexe vom Typ:

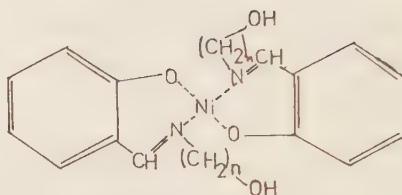


Abbildung 11 Komplexe mit sauerstoffhaltiger Seitenkette

sind mit $n = 2, 3, 5$ und 6 nicht oder nur wenig aktiv. Mit $n = 4$ bildet sich neben Cyclooctatetraen auch eine verhältnismäßig große Menge Benzol (Versuch 12, Darstellung der Katalysatoren Versuch 13). Es ist anzunehmen, daß sich hier zwischen dem Nickelion und den Sauerstoffatomen der Seitenketten zusätzliche Chelatringe ausbilden, die mit $n = 4$ besonders stabil sind und im Übergangszustand mit größerer Häufigkeit eine Koordinationsstelle blockieren. Im Falle $n = 6$ ist die Beweglichkeit der Liganden um das Nickelion noch derart eingeschränkt, daß völlige Inaktivität resultiert. Methyliert man den Sauerstoff in den Seitenketten der Chelate, so erhält man gegenüber den Komplexen mit freier Hydroxylgruppe am Alkylrest eine leicht erhöhte Ausbeute (Versuch 12). Dieser Anstieg der Cyclooctatetraenausbeute läßt sich möglicherweise so erklären, daß die Donatorwirkung des Sauerstoffatoms durch die sterische Wirkung der Methylgruppe etwas eingeschränkt wird. Die Inhibitionswirkung eines Donatoratoms in der Seitenkette wird noch verstärkt, wenn man die Alkylgruppen der beiden Komplexhälften über das Donatoratom verbrückt:

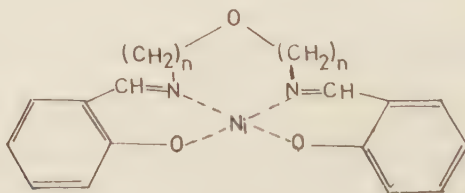


Abbildung 12 Komplexe mit über das Donatoratom verbrückten Seitenketten

(Versuch 14). Es ist jedoch fraglich, ob nicht die Verbindung der beiden Seitenketten und die damit stark eingeschränkte Beweglichkeit der Komplexliganden allein schon eine stärkere Inhibitionswirkung hervorruft als die Donatoratome in den Seitenketten, da solche verbrückten Komplexe:

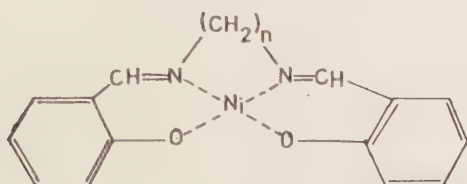


Abbildung 13 Komplexe mit verbrückten Seitenketten

auch ohne Donatoratom für $n = 6$ und $n = 8$ schon inaktiv sind (Versuch 14).

7. Zur Cyclobutadien-Hypothese

Die vorliegenden Arbeiten hatten auch das Ziel, Hinweise auf das intermediäre Auftreten von Cyclobutadien zu finden. Dies gelang jedoch nicht, vielmehr wurden einige mit dieser Hypothese unvereinbare Beobachtungen gemacht. Auf die Möglichkeit, daß Cyclooctatetraen sich aus Acetylen durch Dimerisierung zweier Moleküle Cyclobutadien bildet, hat wohl erstmals E.D. Bergman (14) hingewiesen. Kuri und Shida (15) postulierten später Cyclobutadien als Zwischenprodukt bei der Photopolymerisation des Acetylen, die neben Benzol auch etwas Cyclooctatetraen liefert. In ihrer berühmten Arbeit über die mögliche Existenz von π -Komplexen des Cyclobutadiens haben Longuet-Higgins und Orgel (16) ebenfalls die Vermutung ausgesprochen, daß sich Cyclooctatetraen aus zwei am Nickelkatalysator entstehenden Cyclobutadienmolekülen bildet. Criegee und Schröder (20) konnten diese Reaktion durch Thermolyse des Tetramethyl-cyclobutadien- NiCl_2 verwirklichen. Allerdings waren hierbei Temperaturen von 190°C erforderlich. Bei der Reaktion von "Cyclobutadien-Quecksilber" mit Nickelacetylacetonat entstehen zwar Spuren Cyclooctatetraen, jedoch ist ungewiß, ob es sich dabei tatsächlich um eine Dimerisierung von Cyclobutadien handelt (21). Aufgrund seiner Elektronenstruktur muß das Cyclobutadien zu den stark π -bindenden Liganden gezählt werden. Intermediär auftretende Nickelkomplexe würden daher diamagnetisch und kinetisch stabiler als die Ausgangskomplexe sein. Geschwindigkeitsbestimmend

wäre dann die Weiterreaktion der Cyclobutadienkomplexe zum Cyclooctatetraen, was mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang gebracht werden kann. Unvereinbar mit der Cyclobutadien-Hypothese sind auch die Ergebnisse der Hemmversuche.

8. Zusammenfassung

Die vorliegenden Versuche liefern weiteres Material zu Gunsten des von G.N. Schrauzer (2) geforderten Mechanismus der Cyclooctatetraensynthese nach W. Reppe, während sich keine Hinweise für die intermediäre Bildung von Cyclobutadien auffinden ließen. Die Acetylentetramerisierung und -trimerisierung verläuft demnach über einen labilen, oktaedrischen Nickel(II)- π -Komplex mit vier Molekülen Acetylen, welcher unmittelbar in die Reaktionsprodukte Cyclooctatetraen bzw. Benzol und in wieder einsatzfähigen Katalysator zerfällt.

II. Untersuchungen zur katalytischen Anlagerung von Dienophilen an Norbornadien

1. Einleitung

Vor kurzem (22) wurde von G.N. Schrauzer und S. Eichler die durch Bis-acrylnitril-Nickel und andere Nickel(0)-Komplexe katalysierte Anlagerung von Acrylnitril und Acrylester an Norbornadien (Bicyclo 2.2.1 heptadien-2.5) beschrieben, bei der Derivate des Tetracyclo 3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4} nonans entstehen. Die Arbeiten, über die im folgenden berichtet wird, hatten zum Ziel, diese Reaktion auf andere Katalysatoren sowie auch auf weitere Äthylen- und Acetylderivate als Dienophile zu übertragen. Neben der Absicht, auf diese Weise bisher schwer zugängliche homo-Diels-Alder-Addukte des Norbornadiens zu erhalten, sollte vor allem mit Hilfe dieser Untersuchungen weiterer Einblick in die Wirkungsweise von Übergangsmetallkatalysatoren gewonnen werden.

2. Variation der Katalysatoren

a. Nickel(0)-Komplexe. Die nicht-katalysierte Addition von Acrylnitril an Norbornadien findet erst bei Temperaturen von 180° in geringem Ausmaße statt (23). In Gegenwart von Bis-acrylnitril-Nickel kann die gleiche Umsetzung bereits bei 60-80° mit praktisch quantitativer Ausbeute durchgeführt werden (22). An Stelle von Bis-acrylnitril-nickel läßt sich auch direkt Nickelcarbonyl oder dessen Phosphinderivate (Reppe-Katalysatoren) verwenden. Auch andere reaktive Nickel(0)-Komplexe, wie etwa Bis-cyclooctadien-nickel (24) sind wirksam. Da alle diese Komplexe jedoch mit Acrylnitril leicht unter Ligandenaustausch reagieren (25), sind Nickel(0)-Acrylnitril- π -Komplex als die eigentlich wirksamen Katalysatoren anzusprechen. Den Reaktionsverlauf hat man sich so vorzustellen, daß die Bildung des Reaktionsproduktes (I) innerhalb von π -Komplexen, etwa gemäß Abbildung 15 erfolgt:

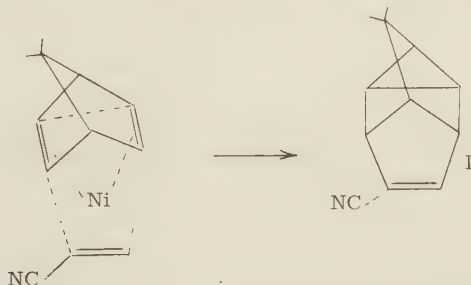


Abbildung 15 Bildung des Homo-Diels-Alder-Adduktes innerhalb eines π -Komplexes

Bei dieser Reaktion wird die Reaktionskette durch die Resolvatisierung des Nickel-atomes durch Acrylnitril und Norbornadien aufrecht erhalten. Sobald kein überschüssiges Acrylnitril mehr vorhanden ist, tritt nurmehr die Dimerisation des Norbornadiens ein.

b. Andere Katalysatoren. Außer dem Nickelcarbonyl weist nur noch Dikobaltoctacarbonyl eine allerdings nur geringe Aktivität auf. Unter Bedingungen, bei denen Ni(0)-Katalysatoren 85-95 % an Addukt liefern, bilden sich hier nur 13 % (Versuch 15). Die Ausbeute steigt auf 28 %, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Triphenylphosphin (im Molverhältnis 1 : 2 zum Katalysator) durchführt, das auf katalytisch aktive Komplexfragmente einen stabilisierenden Einfluß ausübt, wie bereits mehrfach festgestellt werden konnte (24, 26, 27). Metallcarbonyle wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ sind inaktiv (Versuch 15). Für diese Inaktivität ist in erster Linie die im Vergleich zu Nickel- und Kobaltcarbonyl höhere thermodynamische Stabilität (28) und die damit verbundene geringere Bereitschaft zum reversiblen Ligandenaustausch (29) verantwortlich. Während $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ markiertes CO rasch einbauen, verhalten sich die übrigen Metallcarbonyle dabei weitgehend inert (29). Das Kohlenoxid läßt sich zwar in fast allen Fällen durch andere Liganden ersetzen, doch sind die dabei entstehenden Komplexe häufig so stabil, daß sie nicht mehr weiterzureagieren vermögen. So reagiert Norbornadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (30) selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° im Bombenrohr nicht mit Acrylnitril (Versuch 16).

Als katalytisch nicht wirksam erwiesen sich auch Kupferpulver, Cu(I)- und Cu(II)-chlorid, Nickelsulfat, Palladiumchlorid, Bis-acetylacetonato-Nickel, Bis-salicylaldimino-Nickel, Bis-N-methyl-salicylaldimino-Nickel, Platinchlorid und Bis-benzonitrilo-Palladium (Versuch 15). Demnach scheint sich die katalytische Aktivität im wesentlichen auf Nickel(0)-Komplexe zu beschränken, wenn man von der geringen Aktivität des Kobaltcarbonyls absieht. Im Bis-triphenylphosphinato-dicyano-nickel(II) jedoch konnte ein bemerkenswert aktiver Ni(II)-Katalysator aufgefunden werden.

c. Bis-triphenylphosphinato-dicyano-nickel(II) als Katalysator.

Diese im Rahmen der Untersuchungen zum Mechanismus der Cyclooctatetraen-synthese nach W. Reppe (Teil I, Versuch 3) erstmalig beschriebene Verbindung erwies sich nicht nur dort als ein ausgezeichneter Katalysator zur selektiven Trimerisierung von Acetylen zu Benzol, sondern sie vermag ebenso gut auch die Bildung von Heptatriennitril aus Acetylen und Acrylnitril zu beschleunigen (31, Versuch 17). Ebenso erwies sie sich bei der homo-Diels-Alder-Addition von

Acrylnitril an Norbornadien als aktiv, es lassen sich Adduktausbeuten von gleicher Größenordnung wie bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Katalysator erzielen (Versuch 15). Die Verbindung verdankt ihre Wirksamkeit im wesentlichen der Tatsache, daß sie das Triphenylphosphin nur sehr locker gebunden enthält. Es genügt zum Beispiel längeres Rückflußkochen in Benzol, um es fast vollständig wieder abzuspalten.

d. Weitere Phosphin- und Amin-Komplexe des Nickelcyanids als Katalysatoren

Nickelcyanid bildet mit dem etwas stärker basischen Diphenyl-äthylphosphin eine zum Bis-triphenylphosphinato-dicyanonickel(II) analoge Verbindung, die bei der homo-Diels-Alder-Addition von Acrylnitril an Norbornadien eine etwas geringere Aktivität besitzt (Versuch 15). Tri-n-butylphosphin läßt sich an Nickelcyanid ebenfalls anlagern, es entsteht dabei eine überraschend stabile Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 3 \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (Versuch 18). Sie ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich, besitzt aber kaum katalytische Aktivität (Versuch 18). Ein in Benzol gefundenes Dipolmoment von 2.444 Debye deutet auf asymmetrische Anordnung der Liganden hin. Auch Pyridin, α, α' -Dipyridiyl, o-Phenanthrolin und Piperidin bilden mit Nickelcyanid stabile Komplexe, die jedoch für die untersuchte Addition keine geeigneten Katalysatoren darstellen. Die Beschreibung der Komplexe findet sich im Versuchsteil (Versuch 19).

3. Vergleichende Untersuchungen an den Katalysatoren



Die Tatsache, daß eine Nickel(II)-Verbindung ähnliche katalytische Eigenschaften wie ein Ni(0)-Komplex aufweist, legt die Vermutung nahe, daß unter den Reaktionsbedingungen eine Reduktion bzw. Oxydation des Nickels erfolgt. In diesem Fall dürften zwischen den beiden Katalysatoren keine wesentlichen Unterschiede in der Wirkungsweise bestehen. Um diese Frage zu beantworten, wurde das Verhalten beider Verbindungen bei ihrer Verwendung als Katalysator bei der Anlagerungsreaktion von Acrylnitril an Norbornadien untersucht. In Abbildung 16 ist die Adduktbildung als Funktion der Zeit aufgetragen.

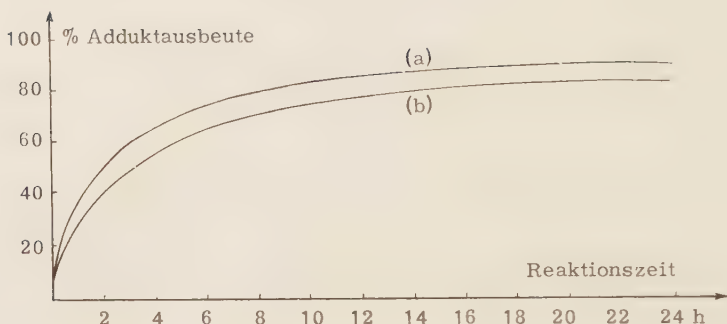


Abbildung 16 Bildung von 6-Cyan-tetracyclo 3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4}nonan als Funktion der Zeit. (a) = $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$, (b) = $\text{Ni(CO)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ (Versuch 20)

Bei beiden Katalysatoren kommt die Reaktion nicht unmittelbar in Gang, während der etwa 50 Min. andauernden Induktionsperiode muß demnach erst eine hinreichend große Menge katalytisch aktiver Komplexfragmente gebildet werden. Danach setzt erst die eigentliche Adduktbildung ein; in kurzer Zeit entstehen 60-70% der Gesamtausbeute. Die Reaktion kommt schließlich langsam zum Stillstand. Gegenüber $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ weist der Nickel(0)-Komplex eine etwas geringere Aktivität auf (Versuch 20). Beide Katalysatoren verlieren ihre Aktivität, sobald die Hauptmenge an Addukt gebildet ist. Fügt man zu beinahe ausreagierten Lösungen neue Acrylnitril-Norbornadien-Mischung hinzu, so findet keine erneute Adduktbildung mehr statt (Versuch 21). Während der Umsetzung fallen in beiden Fällen unlösliche Niederschläge aus, die beim $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ aus Nickelcyanid, beim $\text{Ni(CO)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ aus Nickel bestehen. Beide Niederschläge besitzen keine katalytische Aktivität (Versuch 22). Führt man die Reaktion in Gegenwart von Bis-diphenylphosphino-äthan (im Molverhältnis 1 : 1 zu den Katalysatoren) durch, so beobachtet man den ersten entscheidenden Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren. Während nämlich die Reaktion mit $\text{Ni(CO)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ praktisch unvermindert weiterläuft, wird die durch $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ katalysierte fast vollständig gehemmt (Versuch 23). Der Zusatz des chelatisierenden Diphosphins zu einer bereits reagierenden, durch $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ katalysierten Lösung bewirkt ein sofortiges Abstoppen der Reaktion, wogegen dies bei dem Nickel(0)-Katalysator ohne Wirkung bleibt (Versuch 24). Auch der Zusatz polarer Verdünnungsmittel hat auf beide Katalysatoren verschieden starke Wirkungen, und zwar wird der Nickel(II)-Katalysator stärker gehemmt (Versuch 25) (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Wirkung von Verdünnungsmitteln auf die Ausbeute an Acrylnitril-Norbornadien-Addukt

(Ausbeuten in % d.Th. bezogen auf Norbornadien, Versuch 25)

Katalysator	--	Ausbeute an Addukt nach Zusatz von					
		10 ml Benzol	10 ml CH ₃ CN	10 ml C ₂ H ₅ OH	0.1 Pyridin	1.0 Pyridin	10 ml
Ni(CN) ₂ ·2 P(C ₆ H ₅) ₃	90	23	10	7	10	0.6	0
Ni(CO) ₂ ·2 P(C ₆ H ₅) ₃	83	20	20	17	25	2	0

Vielleicht der entscheidendste Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren liegt in ihrer verschiedenen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Läßt man die Reaktionen ablaufen, indem man gleichzeitig einen Sauerstoffstrom durch die Lösung leitet, so sinkt die Adduktausbeute in der durch Ni(CO)₂·2 P(C₆H₅)₃ katalysierten Lösung auf Null ab, bleibt aber im Falle des Ni(II)-Katalysators praktisch unverändert. Aus diesen Befunden folgt eindeutig, daß die Reaktion an zwei verschiedenen katalytisch aktiven Komplexfragmenten ablaufen muß. Die Sauerstoffempfindlichkeit und der geringe Einfluß polarer und chelatisierender Inhibitoren deuten darauf hin, daß der Reppe-Katalysator in katalytisch aktive Fragmente mit nullwertigem Nickel zerfällt, während die beim Ni(CN)₂·2 P(C₆H₅)₃ beobachteten entgegengesetzten Effekte zeigen, daß hier die katalytisch aktiven Komplexfragmente das Nickel in der zweiwertigen Stufe enthalten müssen. Bei dem aus Ni(CN)₂·2 P(C₆H₅)₃ entstehenden Fragment dürfte es sich um ein koordinativ ungesättigtes Nickelcyanid-Monotriphenylphosphin handeln, nicht aber um monomeres Nickelcyanid selbst, da mit Acetylen Benzol, und nicht wie mit Ni(CN)₂ als Katalysator, Cyclooctatetraen entsteht (26).

Auf die Tatsache, daß Nickel(0)- und Nickel(II)-Komplex oft die gleiche Reaktion zu katalysieren vermögen, ist schon mehrfach hingewiesen worden (26). So bildet sich Cyclooctatetraen sowohl an Ni(II)- als auch an bestimmten Ni(0)-Komplexen, wobei die Ausbeuten im letzteren Fall jedoch nur stöchiometrisch sind. Ebenso kann man die Trimerisierung des Acetylens zu Benzol sowohl an Nickel(0)- als auch an Nickel(II)-Verbindungen durchführen; ähnliches gilt auch für die Heptatriennitrilsynthese (31, Versuch 17). Allerdings bestehen zwischen Katalysatoren mit gleicher Wertigkeitsstufe des Nickels häufig erhebliche Reaktivitätsunterschiede. So gelingt es in den meisten Fällen nicht, disubstituierte Alkine wie Butin-2, Diphenylacetylen, Hexafluorbutin-2 und Acetylendicarbonester mit Nickel(0)-Phosphinocarbonylen zu cyclotrimerisieren (32), obwohl dies mit Bisacrylnitril-nickel glatt möglich ist (26). Die katalytische Aktivität der Komplexfragmente hängt somit stark von den noch zusätzlich vorhandenen Liganden ab.

Diese beeinflussen sowohl die Elektronendichte, als auch die effektiven Coulomb-terme der höchsten besetzten Nickelzustände, was notwendigerweise zu verschiedenen starker Wechselwirkung des Katalysatormetalls mit den Substraten führt.

4. Addition anderer Vinyloger an Norbornadien

a. Anwendungsbereich. Für die nichtkatalysiert-thermische homo-Diels-Alder-Addition von Vinylverbindungen an Norbornadien gibt es nur wenige Beispiele. Dazu gehören die glatt verlaufenden Reaktionen mit Tetracyanäthylen (33) und Azo-dicarbonester (34). Diese Addukte bilden sich so rasch, daß durch Zusatz von Katalysatoren keine beschleunigende Wirkung mehr beobachtet werden kann. Schwächere Dienophile wie Acrylnitril (23) und Maleinsäureanhydrid (35) lagern sich, wie bereits erwähnt wurde, nur unter recht drastischen Bedingungen an. Im Einzelnen wurden folgende Dienophile eingesetzt: Vinylmethylketon, Vinylbromid, Vinylacetat, Vinylphenyläther, Allylcyanid, Allylbromid, Allen, Äthylen, Butadien, Zimtsäureester, Zimtsäurenitril, Zimtaldehyd, Fumarnitril, Fumar-ester, Maleinsäureester, Maleinsäureanhydrid, Citrakonsäureanhydrid, cis-Dibenzoyläthylen, 1-Phenyl-2.2-dicyanäthylen, Tricyanvinylbenzol, Acrolein, Acrylnitril, Crotonnitril, Methacrylnitril. Von den genannten Verbindungen ließ sich unter den gewählten Bedingungen (Versuch 26) ohne Katalysator keine an Norbornadien anlagern. Wird die Temperatur erhöht, so setzen in den meisten Fällen Nebenreaktionen wie die thermische Vinylpolymerisation und die Dimerisierung des Norbornadiens ein. Jedoch besitzt auch die katalytische Reaktion, zumindest mit den bisher verwendeten Katalysatoren, nur einen sehr begrenzten Anwendungsbereich. So ließen sich von den oben aufgezählten Dienophilen nur Acrylnitril, Methacrylnitril, Crotonnitril und Maleinsäureester addieren (Versuch 26). Da Triphenylphosphin auf Maleinsäureanhydrid und Citrakonsäureanhydrid polymerisierend einwirkt, wurde in diesen Fällen $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Bis-acrylnitril-nickel oder Bis-acroleinnickel unter schonenden Bedingungen als Katalysator eingesetzt. Dennoch fand in allen Fällen heftige Polymerisation statt. Ebenso ließ sich Acrolein, auch mit Bis-acrolein-nickel als Katalysator, nicht anlagern, da es bereits nach kurzer Zeit vollständig durchpolymerisierte. Die Anlagerung von Fumarnitril gelang selbst mit Bis-fumarnitril-nickel als Katalysator nicht. Dieser Nickelkomplex ist allerdings wesentlich stabiler als der des Acrylnitrils. Seine Liganden sind kaum mehr beweglich; diese Verbindung zeigt auch bei der Norbornadien-Dimerisierung und Alkin-Trimerisierung nurmehr eine geringe katalytische Aktivität. In anderen Fällen konnte keine katalytische Addition erzielt werden, da die Vinyloger auf die Katalysatoren zerstörend einwirkten, wie etwa im Falle des Vinylbromids, 2-Chloracrylnitrils und des Vinylacetats.

b. Konkurrenzversuche. Von allen Vinylogen wird Acrylnitril am leichtesten, vor Crotonnitril, Methacrylnitril und Maleinsäureester angelagert. Die Konkurrenzkonstanten für die Reaktionen bei 120° sind in Tabelle 2 wiedergegeben (Versuch 27).

Tabelle 2: Konkurrenzkonstanten für die Anlagerung verschiedener Vinyloger an Norbornadien bei 120°

Katalysator	Acrylnitril	Crotonnitril	Methacrylnitril	Maleinester
Ni(CN) ₂ ·2 P(C ₆ H ₅) ₃	1.0	0.5	0.3	0.1
Ni(CO) ₂ ·2 P(C ₆ H ₅) ₃	1.0	0.5	0.4	0.15
Co ₂ (CO) ₈ +2 P(C ₆ H ₅) ₃	1.0	0.4	0.2	0.09

Für die Diels-Alder-Reaktion von 9.10-Dimethylantrazen mit den gleichen Vinylogen wurden bei 130° die folgenden Konkurrenzkonstanten ermittelt (36):

Acrylnitril	Crotonnitril	Methacrylnitril	Maleinester
1.0	0.0075	0.14	0.01

Die Reihenfolge der Dienophilen ist also mit Ausnahme des hier außerordentlich wenig reaktionsfähigen Crotonnitrils die gleiche wie bei der katalytischen Anlagerung an Norbornadien, doch werden hier durch die Anwesenheit des Katalysators die relativen Reaktivitätsunterschiede stark nivelliert. Dies kann als eine Folge der durch den Katalysator bewirkten Reaktivitätserhöhung der Vinylogen und des Norbornadiens angesehen werden. Das Acrylnitril lagert sich von allen Vinylogen am leichtesten an, da es eine elektronenarme, sterisch nicht behinderte Doppelbindung besitzt. Der Einbau der Methylgruppe führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe, was abgesehen von der sterischen Behinderung den Hauptgrund für die geringere Anlagerungstendenz von Crotonnitril und Methacrylnitril darstellen dürfte.

5. Addition von Alkinen

a. Acetylendicarbonester. Die einzige bisher bekannte nichtkatalytische Anlagerung eines Alkins an Norbornadien wurde mit Hexafluorbutin-2 beobachtet. Nach sechsstündigem Erhitzen eines Gemisches der Reaktionspartner auf 150° entsteht das 6.7-Bis-trifluormethyl-tetracyclo 3.2.1.1^{3·8} 0^{2·4}nonen-6 in 78 % Ausbeute (37).

Die Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester läßt sich in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bei 120° erreichen (Versuch 28). In Analogie bildet sich hierbei der Ester der Tetracyclo-3.2.1.1^{3,8}.0^{2,4}nonen-6-dicarbonensäure-6.7 (Abbildung 17).



Abbildung 17 Struktur des Adduktes von Acetylendicarbonester an Norbornadien

Die Struktur dieses Adduktes wurde durch katalytische Hydrierung bewiesen. An einem Ruthenium-Aktivkohle-Katalysator nimmt das Addukt ein Mol Wasserstoff auf und geht dabei in Tetracyclo 3.2.1.1^{3,8}.0^{2,4}nonandicarbonester-6.7 über, der mit dem aus Norbornadien und Maleinsäureester erhaltenen Produkt nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch ist (Versuch 29). Zur weiteren Charakterisierung des oben formulierten Adduktes wurde es verseift, wobei die entsprechende Dicarbonsäure erhalten wurde (Versuch 30).

b. Diphenylacetylen. Diphenylacetylen lagert sich ohne Katalysator bei 160° im Bombenrohr nicht an (Versuch 31). Mit $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bildet sich langsam bereits bei 80° , schneller im Bombenrohr bei 120° ein 1:1-Addukt, das jedoch nicht die Struktur eines Diphenyltetracyclo 3.2.1.1^{3,8}.0^{2,4}nonens-6 besitzt (Versuch 31). Das n.m.r.-Spektrum dieser Verbindung zeigt Banden zentriert um - 1.75 (Quadruplett), -2.92, -3.14, -5.73, -7.22 ppm (gegen SiMe_4) mit den relativen Flächen 2:2:2:2:10.

Daraus ergibt sich, daß es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein 6.7-Diphenyl-tricyclo-2.2.1^{4,0}.6⁷ nonadien-2.6 handelt (Abbildung 18).

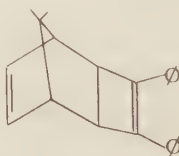


Abbildung 18 Struktur des Diphenylacetylenadduktes

Die Konformation dieses Kohlenwasserstoffes konnte noch nicht ermittelt werden, vermutlich liegt jedoch die endo-Form vor. Versuche, Tolan auch an Norbornen anzulagern, blieben erfolglos.

c. Acetylen. Auch Acetylen lagert sich an Norbornadien thermisch nicht an. Versucht man, Cyclooctatetraen in Norbornadien als Lösungsmittel mit z.B. $\text{Ni}(\text{CN})_2$ als Katalysator aus Acetylen herzustellen, so beobachtet man eine fast vollständige Reaktionshemmung. Auch die Benzolbildung an $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wird inhibiert und es wird kaum mehr Acetylen aufgenommen (Versuch 32). Bei der destillativen Aufarbeitung ließen sich jedoch geringe Mengen einer flüssigen Fraktion isolieren, die durch präparative Gaschromatographie gereinigt wurde. Auf Grund ihrer Analyse und der massenspektrographischen Molekulargewichtsbestimmung besitzt sie die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$, was einem Addukt von zwei Molekülen Acetylen an ein Norbornadien entspricht. Im IR-Spektrum findet man im C=C-Bereich zwei Banden bei 1661 und 1645 cm^{-1} , sowie die intensive Nortricyclenabsorption bei 800 cm^{-1} . Das Protonenresonanzspektrum zeigt Signale zentriert um -6.20, -6.02, -2.32 und eine Gruppe von vier Signalen zwischen -1.61 und -1.16 ppm relativ Tetramethylsilan=0, aufgenommen bei 60 MHz in Tetrachlorkohlenstoff. Die relativen Flächen der Signale sind 2:2:4:4 und stehen damit in Übereinstimmung mit der Struktur eines Tetracyclo 4.3.1.1^{8.10}.07⁹ undecadien-2.4 (Abbildung 19).



Abbildung 19 Struktur des Acetylenadduktes

Die Anwesenheit eines konjugierten Diensystems folgt auch aus der Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff galt ein Molekül Tetracyanäthylen unter Bildung eines Adduktes addiert, dessen Struktur Abbildung 20 wiedergibt (Versuch 33).

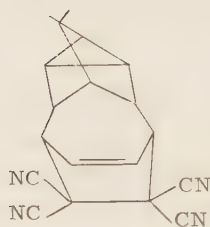


Abbildung 20 Tetracyanäthylenaddukt des Anlagerungsproduktes von Acetylen an Norbornadien

Auch das Elektronenspektrum ist mit der Struktur voll in Einklang. Die erste Absorptionsbande besitzt eine relativ geringe Intensität ($\epsilon_{\text{max.}} = 3500$) und eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur ($\lambda_{\text{max.}} = 273 \text{ m}\mu$). Daraus folgt eindeutig das Vorliegen eines gespannten cis-Diensystems mit beträchtlicher 1.4-trans-annularer Wechselwirkung.

Dieser Befund ist für die Cyclooctatetraenbildung aus Acetylen von Bedeutung. Wie im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, findet die Bildung der neuen C-C-Bindungen innerhalb von labilen π -Komplexen des Nickels mit vier Acetylenmolekülen statt. Die gespannten Doppelbindungen des Norbornadiens besitzen nun annähernd die gleiche Reaktivität wie die Dreifachbindung des Acetylens und blockieren dementsprechend auch die Koordinationsstellen am Nickelkatalysator. Ersetzt man im Übergangszustand (Abbildung 21a) zwei Acetylenmoleküle durch ein Norbornadien, so wäre die Bildung des Tetracycloundecadiens ganz analog zur Cyclooctatetraensynthese zu formulieren (Abbildung 21b).

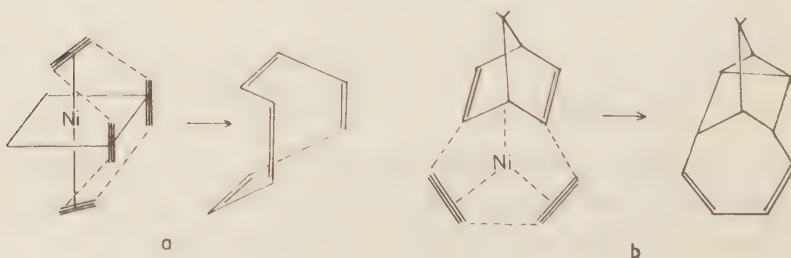


Abbildung 21 Vergleich der Bildung von Cyclooctatetraen (a) und der Acetylenaddition an Norbornadien (b) innerhalb von Nickel- π -Komplexen

Die Reaktion des Norbornadiens mit Tolan (Abbildung 22a) ließe sich dann analog der übergangsmetallkatalysierten Dimerisation des Acetylens zum Cyclobutadien vergleichen (Abbildung 22b).

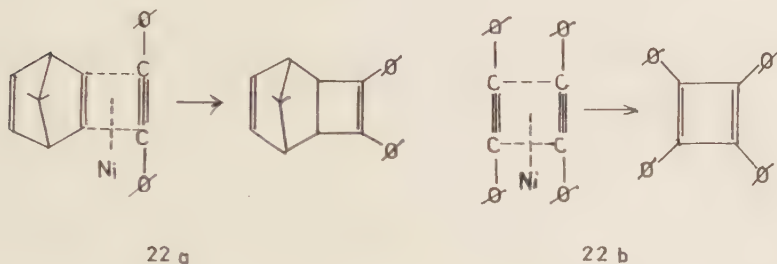


Abbildung 22 Vergleich der Bildung von Cyclobutadien und der Anlagerung von Tolan an Acetylen innerhalb von Nickel- π -Komplexen

d. Andere Acetylderivate. Die katalytische Anlagerung von Alkinen an Norbornadien ist ähnlich wie die der Äthylenderivate nur in wenigen Fällen zu erreichen. Bei besonders reaktionsfähigen Alkinen treten dabei anstatt der gewünschten Reaktion Alkinpolymerisationen ein. Mit Phenylacetylen ließ sich neben Linearpolymeren so 1.2.4-Triphenylbenzol gewinnen (Versuch 34). Auch Propargylalkohol, Propargylsäureester, Hexin und Heptin reagierten, ohne daß Norbornadien mit eingebaut wurde. Bei Butin-2, Butin-2-diol-1.4 und dessen Diacetat wurden die Ausgangssubstanzen neben etwas dimerem Norbornadien zurückisoliert (Versuch 35).

6. Zusammenfassung

Die homo-Diels-Alder-Addition von Acrylnitril an Norbornadien läßt sich sowohl durch Nickel(0)-Komplexe und Kobaltcarbonyl, als auch durch die neue Verbindung $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, deren Darstellung und Eigenschaften bereits in Teil I beschrieben wurden, wirkungsvoll katalysieren. Die an $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ablaufenden Reaktionen weisen grundsätzliche Unterschiede voneinander auf, aus denen geschlossen werden muß, daß die gleiche Reaktion sowohl durch Nickel(0)- als auch durch Nickel(II)-Komplexfragmente katalysiert werden kann. Die ursprünglich nur auf Acrylnitril und Acrylester beschränkte Reaktion konnte auf einige weitere Vinýloge ausgedehnt werden, besitzt jedoch einen relativ engen Anwendungsbereich. Einfache Diene oder Olefine ließen sich kata-

lytisch nicht an Norbornadien anlagern. In einigen Fällen gelingt dies mit Alkinen. Mit Acetylendicarbonester entsteht der Ester der Tetracyclo 3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4} nonen-6-dicarbonsäure-6.7. Mit Diphenylacetylen bildet sich dagegen überraschend 6.7-Diphenyl-tricyclo 2.2.1^{1.4}.0^{6.7} nonadien-2.6. Auch Acetylen reagiert mit Norbornadien unter der katalytischen Wirkung von Nickelkomplexen mit zwei Acetylenmolekülen, wobei der neue ungesättigte Kohlenwasserstoff Tetracyclo 4.3.1.1^{8.10}.0^{7.9} undecadien-2.4 entsteht. Der Mechanismus der Acetylenaddition läßt sich analog der katalytischen Cyclooctatetraenbildung aus Acetylen formulieren.

III. Eisencarbonyl- π -Komplexe des dimeren Cyclooctatetraens

1. Photochemische Reaktion von $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ mit $Fe(CO)_5$ und Bullvalensynthese

Bei der Bestrahlung eines Gemisches von Cyclooctatetraen und Eisenpentacarbonyl in Benzol entstehen bei längerer Reaktionsdauer neben zwei Komplexen des Cyclooctatetraens selbst $C_8H_8Fe(CO)_3$ und $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ auch zwei Komplexe der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$. Es handelt sich dabei um Fe- π -Komplexe von Dimeren des Cyclooctatetraens, wie G.N.Schrauzer und S.Eichler bereits 1962 feststellen konnten (2). Die Verbindungen vom Schmelzpunkt 118° bzw. 172° besitzen die Strukturen Abbildung 23a bzw. Abbildung 23b.

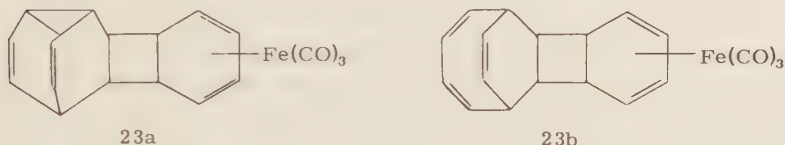


Abbildung 23 Strukturen der Komplexe $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$

Aus beiden Komplexen ließ sich durch Bestrahlung in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl ein neuer roter Komplex herstellen, dem nach Bildungsweise und Totalanalyse die Summenformel $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ zugesprochen wurde (2). Dabei nahm man an, daß die neue Verbindung vom Zersetzungspunkt 170° aus $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ durch Abspaltung von Benzol und Anlagerung einer weiteren $Fe(CO)_3$ -Gruppe entsteht. Über die Struktur der neuen Verbindung wurden noch keine Aussagen gemacht.

Die Annahme eines derartigen Reaktionsverlaufes wurde zunächst gestützt durch die Ergebnisse der Untersuchungen von Schröder (1), der bei der UV-Bestrahlung eines der Dimeren des Cyclooctatetraens unter Benzolabspaltung Bullvalen (Tricyclo 3.3.2.0^{4.6} decatrien-2.7.9) $C_{10}H_{10}$ erhielt:

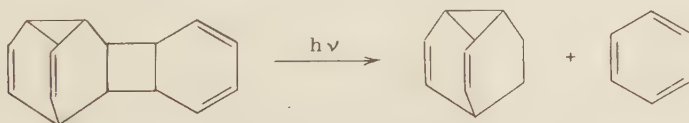


Abbildung 24 Bullvalensynthese aus $C_{16}H_{16}$

Bullvalen war bereits vorher von Doering (40) als der Kohlenwasserstoff vorausgesagt worden, der infolge seiner Struktur sehr leicht reversiblen Cope-Umlagerungen unterliegen sollte, und damit stets gleichzeitig in sehr vielen identischen Tautomeren vorliegen müsse. Die Synthese des Bullvalens durch Schröder und die Messungen der kernmagnetischen Resonanzspektren bestätigten diese Annahme. Das n.m.r.-Spektrum zeigt bei Temperaturen oberhalb 60° nur eine Art von Protonen an; das heißt, daß das Aufnahmegerät den raschen Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts nicht mehr zu folgen vermag. Erst bei tiefen Temperaturen friert die Umlagerung ein, und es treten drei Protonensignale auf.

Es erschien naheliegend, die aus $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ durch Bestrahlung erhaltene Verbindung als einen Fe- π -Komplex des Bullvalens aufzufassen. Dieser Annahme stehen jedoch zwei neue Befunde entgegen: Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung erbrachte den Wert 646 (berechnet für $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$: 410). Weiterhin zeigt das mit starker Auflösung aufgenommene IR-Spektrum im C=O-Bereich neun Banden (Versuch 36). Demnach scheint für die Verbindung vom Zers.Punkt 170° die Formel $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$ wahrscheinlicher, umso mehr, da die Totalanalyse auch mit dieser Formel übereinstimmt (Versuch 36). Man hat demnach anzunehmen, daß sich an den aus Cyclooctatetraen und Eisenpentacarbonyl entstehenden Komplex $C_8H_8Fe(CO)_3$ bei erhöhter Temperatur zunächst ein Molekül Cyclooctatetraen anlagert, wobei man je nach den Reaktionsbedingungen die Verbindung Abbildung 23a oder b bevorzugt erhält (Versuch 37 und 38). Aus beiden Komplexen entsteht bei Bestrahlung in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl derselbe schon erwähnte Komplex der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$. Die Struktur, die in Abbildung 25 für ihn vorgeschlagen wird, steht am besten mit seiner Bildungsweise und seinem Protonenresonanzspektrum im Einklang.

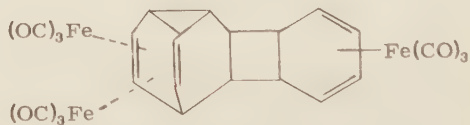


Abbildung 25 Struktur von $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$

2. Zwei neue π -Komplexe der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$
und $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$

Ein Beweis für die in Abbildung 25 dargestellte Struktur der Verbindung $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$ ist ihr thermischer Abbau. Er führt zu einer neuen Verbindung der Formel $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$, für die die Struktur Abbildung 26 angenommen wird.

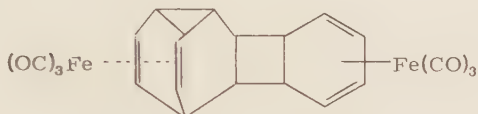


Abbildung 26 Struktur von $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$

(Versuch 39). Die gleiche Verbindung vom Schmelzpunkt 191° kann auch aus $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Schmelzpunkt 118° und Eisenpentacarbonyl durch Umsetzung in Benzol bei 170° im Autoklaven erhalten werden (Versuch 40).

Bei dem Versuch, die Verbindung $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Schmp. 118° (Abb. 23a) durch direkte Umsetzung des entsprechenden Dimeren des Cyclooctatetraens (Versuche 41 und 42) mit Eisenpentacarbonyl im Autoklaven zu erhalten, wurde eine dritte Verbindung der Formel $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ isoliert. Nach dem Protonenresonanzspektrum läßt sich diesem neuen Komplex vom Schmp. $175-180^{\circ}$ die Struktur Abbildung 27 zuordnen.



Abbildung 27 Struktur des neuen Isomeren der Formel $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$

Setzt man dagegen das Dimere des Cyclooctatetraens mit Dieisenenneacarbonyl bei 30° während 15 Stdn. um, so erhält man in guten Ausbeuten $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Abbildung 23a.

3. Valenztautomerie bei den π -Komplexen

Da der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ (Abbildung 28), ein Dimeres des Cyclooctatetraens vom Schmp. 78° (Darstellung Versuch 41), ähnlich dem Bullvalen in geringem Umfange noch die Eigenschaft der Valenztautomerie besitzt, wurden die beschriebenen Komplexverbindungen ebenfalls auf diese Eigenschaft hin untersucht. Es stellte sich dabei heraus, daß nur die Verbindung $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Abbildung 23a noch ein temperaturabhängiges Protonenresonanzspektrum besitzt. Dieser Komplex ist der einzige, der an das für die Valenzisomerisierung verantwortliche homo-Tropylidensystem keine $Fe(CO)_3$ -Gruppe gebunden enthält. Damit ist nicht nur erwiesen, daß die Verwendung der π -Elektronen zur Bindung weiterer $Fe(CO)_3$ -Gruppen die Möglichkeit der Cope-Umlagerung unterbindet, sondern gleichzeitig auch die Bindung der ersten $Fe(CO)_3$ -Gruppe an das Cyclohexadiensystem des $C_{16}H_{16}$ -Moleküles (Abbildung 23a) gesichert.

4. Zusammenfassung

Als Zusammenfassung des Abschnittes III wird eine graphische Übersicht über die Bildung der Eisen- τ -Komplexe des dimeren Cyclooctatetraens gegeben:

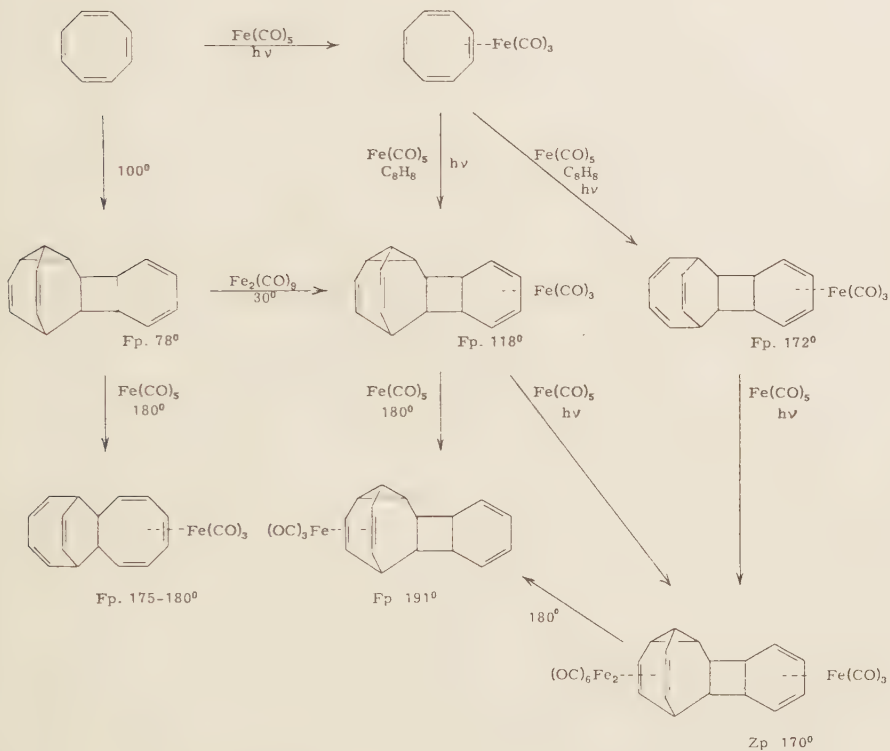


Abbildung 28 Übersicht über die photochemischen Reaktionen des Cyclooctatetraens

C. Beschreibung der Versuche

Versuch 1 a. Cyclooctatetraensynthese an Bis(N-alkylsalicylaldimin)Ni(II)-
Katalysatoren

Jeweils 1 mMol des Katalysators wurde in 50 ml absoluten Dioxans gelöst. Auf diese Lösung wurde in einem Edelstahlautoklaven (Inhalt 250 ml) nach zweimaligem Spülen mit Stickstoff 5 atü Acetylen und 5 atü Stickstoff aufgepreßt. Danach wurde auf 95°C aufgeheizt, Acetylen auf 25 atü nachgepreßt und 15 Stunden lang geschüttelt. Dabei wurde jede Stunde Acetylen auf 25 atü nachgepreßt. Der abgekühlte Bombeninhalt wurde filtriert, gewogen, und die Cyclooctatetraenausbeute IR-spektroskopisch ermittelt.

b. Ligandenaustauschgeschwindigkeit von Bis-(N-alkylsalicylaldimin)Ni(II)-Komplexen mit Dimethylglyoxim

Je 5 ml einer 0.1molaren Dimethylglyoximlösung in absolutem Tetrahydrofuran und die gleiche Menge einer 0.05molaren Lösung des betreffenden Komplexes (ebenfalls in Tetrahydrofuran) wurden vereinigt. Die Reaktion verlief im Ulthermostat bei 20°C. Nach genau 10 Minuten wurde durch einen G-4-Filtertiegel rasch abgesaugt, mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen, getrocknet und gewogen.

Ergebnisse:

Katalysator	COT-Ausb. in g	Parall.- Versuch	NiDim ₂ in mg	rel. COT- Ausbeute N-Me=100	rel. Aust.- geschwind. N-Me=100
N-H	0	0	0	0	0
N-Methyl	6.3	6.8	15.7	100	100
N-Äthyl	5.3	5.5	13.0	81	83
N-Propyl	5.9	5.9	13.8	89	88
N-Butyl	5.0	4.8	11.2	74	71
N-Allyl	2.1	1.8	8.3	30	53
N-Benzyl	1.6	1.4	ca. 6	23	38
N-m.Tolyl	5.5	-	ca. 12	84	76
Bis(N-m.tolyl- o-methoxysalicyl- aldimin)Ni(II)	2.8	2.7	ca. 6	42	37

Bei den drei zuletzt aufgeführten Komplexen konnte die Austauschgeschwindigkeit wegen zu geringer Löslichkeit der Chelate in Tetrahydrofuran nur qualitativ ermittelt werden.

Versuch 2 Benzolbildung an mit Triphenylphosphin vergifteten Katalysatoren

Die Ausführung der Versuche erfolgte wie bei Versuch 1, nur daß zur Katalysatorlösung eine äquimolare Menge Triphenylphosphin zugesetzt und aufgeköcht wurde, bevor die Lösung in den Autoklaven kam.

Ergebnisse:

Katalysator	magnet. Moment in B.M.	Benzol- ausbeute in Gramm
N-H	0	0
N-Methyl	2.1	19
N-Äthyl	0.5	15
N-Propyl	0.8	20
N-Butyl	0.4	19

Versuch 3 Darstellung von $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

In einem 2-l-Rundkolben wurden 11 g (0.1 Mol) im Vakuum bei 100° getrocknetes, feinpulverisiertes Nickelcyanid zusammen mit 78 g (0.3 Mol) Triphenylphosphin in 1 l absolutem Äthanol unter Rühren 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das graugelbe Nickelcyanid wandelte sich während dieser Zeit in eine hellgelbe, grobkristalline Masse um. Die überstehende Lösung wurde noch heiß abdekantiert. Das rohe $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurde mit Alkohol mehrere Male aufgeschlämmt und die überstehende, trübe Lösung jeweils abgegossen. Das Rohprodukt wurde dann im Trockenschrank bei 90° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde es mit viel Methylenchlorid extrahiert. Die Verbindung fiel so in hellgelben Kristallen vom Zers.Punkt 212° an. Ausbeute 39 g entspr. 62 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes $\text{Ni}(\text{CN})_2$.

Analyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (635.2)

Ber.:	C	71.85	H	4.76	Ni	9.25
Gef.:	C	72.17	H	4.63	Ni	9.58

Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Solvenzien nur wenig, am besten noch in Methylenchlorid.

Versuch 4 Vergleich der katalytischen Wirksamkeit von $\text{Ni}(\text{CN})_2$ und $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Ausführung der Reaktionen wie bei Versuch 1. Jeweils 1 mMol Katalysator

Ergebnis:

Katalysator	COT-Ausbeute in Gramm		Benzol- ausbeute in Gramm	
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	0	0	29	25
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	1.8	2.1	0.4	0.4

Versuch 5 Inhibitorwirkung bifunktioneller Basen

Ausführung analog Versuch 2, Katalysator : $\text{Bis}(\text{N-methylsalicylaldimin})\text{Ni}(\text{II})$

Molverhältnis Katalysator : Inhibitor = 1 : 1

Ergebnis:

Inhibitor	COT-Ausbeute in Gramm		Benzol- ausbeute in Gramm	
-	6.1		0.5	
-Dipyridyl	0		0	
o-Phenanthrolin	0		0	
Diphenylphosphinoäthan	0.4		0	

Versuch 6 Inhibitionswirkung monofunktioneller Basen

Reaktionsbedingungen und Ausführung wie Versuch 5, Katalysator $\text{Bis}(\text{N-methylsalicylaldimin})\text{Ni}(\text{II})$, Molverhältnis Katalysator : Inhibitor = 1 : 1

Ergebnis:

Inhibitor	COT-Ausbeute in Gramm		Benzol- ausbeute in Gramm	
Trimethylamin	5.3	5.1	0	0
Pyridin	3.3	3.0	2.0	0
Triphenylphosphin	0.7	0	20	22
Tributylphosphin	0	0.4	6.0	5.3
-	5.8	6.0	0.5	0

Versuch 7 Inhibition von Wasser und Pyridin in Abhängigkeit von deren Konzentration

Die Ausführung erfolgte wieder analog Versuch 5. Reaktionsmedium: Tetrahydrofuran, Katalysator: Bis(N-methylsalicylaldimin)Ni(II). Der Inhibitor wurde in Form entsprechender Anteile einer 0.2molaren Tetrahydrofuranlösung zugesetzt.

Ergebnis:

Molverhältnis Inhibitor:Katalysator	0	0.1	0.2	0.5	1	5	10	50
Inhibitor	COT-Ausbeute in Gramm							
Wasser	6.0	5.9	5.1	5.2	4.3	3.0	2.1	1.0
Pyridin	6.0	5.4	5.0	4.5	3.6	2.0	0	0

Versuch 8 Abhängigkeit der Cyclooctatetraenausbeute vom Lösungsmittel

Die Ausführung der Acetylen-Druckreaktion erfolgte wie bei Versuch 1, die Lösungsmittel (vorher absolutiert) wurden entsprechend variiert. Als Katalysator diente jeweils 1 mMol Bis(N-methylsalicylaldimin)Nickel.

Lösungsmittel	COT-Ausbeute in g	Parallelversuch
Dioxan	6.4	6.7
Tetrahydrofuran	5.8	6.0
Benzol	5.1	4.8
Pyridin	0	0
Benzonitril	0	0
Wasser	0	0

Versuch 9 Reaktionskinetische Untersuchungen

Als Stammlösungen dienten eine 0.12molare Lösung von Bis(N-methylsalicylaldimin)Nickel und eine ebensolche Lösung von Dimethylglyoxim, beide in absolutem Tetrahydrofuran. Je 5 ml beider Lösungen wurden bei der Temperatur T (°C) vereinigt, und reagierten während der Zeit t (Minuten) im Ultrathermostaten. Nach Ablauf der vorgesehenen Zeit wurde rasch durch einen G-4-Filtertiegel abgesaugt, gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht. Es wurden verfolgt:

1. Der zeitliche Verlauf des Ligandenaustausches bei verschiedener Konzentration.
2. Der zeitliche Verlauf des Ligandenaustausches bei verschiedener Temperatur.
3. Der Einfluß der Konzentrationsänderung je einer der beiden Reaktionskomponenten.

Der Reaktionsverlauf wurde graphisch dargestellt für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen (Abbildung 14).

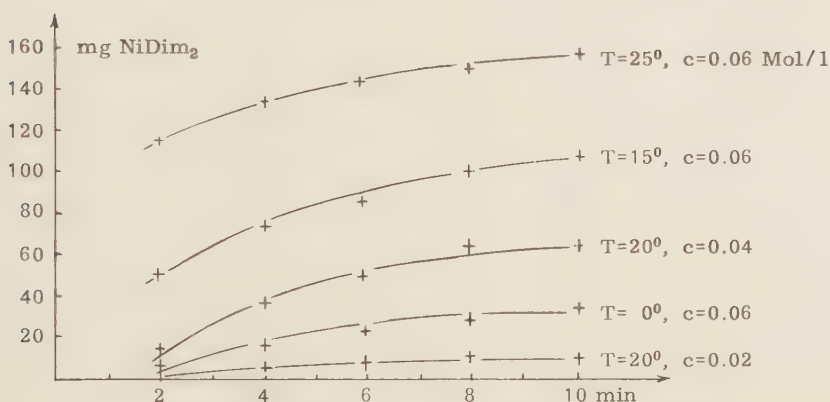


Abbildung 14 Reaktionsverlauf beim Ligandenaustausch

Die Kurvenzüge von Abbildung 14 veranschaulichen die Bildung von Bis-dimethylglyoxim-Nickel mit der Zeit. Nach der Gleichung für die 2. Reaktionsordnung, gültig für gleiche Ausgangskonzentrationen:

$$k_2 t = \frac{1}{c_A - c_X} - \frac{1}{c_A} \quad (17)$$

wurde das graphische Kriterium angewendet (Abbildung 9).

In der Formel bedeuten:

k_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in $\text{mol}^{-1} \text{l min}^{-1}$

c_A die Ausgangskonzentration an Nickelchelate

c_X die Konzentration an Bis-Dimethylglyoxim-Nickel.

Wie sich aus Abbildung 9 ergibt, liegen die Werte für die 2. Reaktionsordnung mit guter Näherung auf einer Geraden. Es wurde daher für alle Meßpunkte die Geschwindigkeitskonstante nach der Formel für die 2. Reaktionsordnung berechnet, und da die so errechneten Konstanten innerhalb einer Temperatur bzw. einer Konzentration befriedigend übereinstimmten, ist auch das Konstanzkriterium für die 2. Ordnung erfüllt. Aus der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur läßt sich die Aktivierungsenergie der Reaktion berechnen (17). Der Einfluß der Konzentrationsänderung je einer der beiden Partner ist für beide gleich, woraus sich ergibt, daß sich wahrscheinlich die insgesamt 2. Reaktionsordnung aus 1. Ordnung in Dimethylglyoxim und 2. Ordnung in Bis(N-methylsalicylaldimin)Nickel zusammensetzt.

Wertetabellen

$T = 25^{\circ}$, $c_A = c_B = 0.06 \text{ Mol/l}$

t (Min.)	NiDim ₂ (mg)	$c_X \cdot 10^2$	$k_2 t$	k_2
2	116.7	4.0	33.3	16.7
4	135.1	4.69	59.0	14.8
6	146.3	5.06	91.2	15.2
8	154.4	5.33	130.8	15.6
10	157.0	5.42	160.1	16.0

$T = 15^{\circ}$, $c_A = c_B = 0.06 \text{ Mol/l}$

t	NiDim ₂	$c_X \cdot 10^3$	$k_2 t$	k_2
2	51.3	17.7	7.0	3.50
4	67.1	23.2	10.5	2.62
6	86.5	29.6	16.6	2.77
8	101.2	35.0	23.4	2.93
10	109.7	37.9	28.8	2.88

$T = 0^{\circ}\text{C}$, $c_A = c_B = 0.06 \text{ Mol/l}$

t (Min.)	NiDim ₂ (mg)	$c_X \cdot 10^3$	$k_2 t$	k_2
2	8.3	2.9	0.85	0.43
4	14.3	4.95	1.50	0.38
6	20.6	7.12	2.25	0.38
8	28.3	9.81	3.26	0.41
10	33.6	11.6	4.02	0.40

$T = 20^{\circ}\text{C}$, $c_A = c_B = 0.04 \text{ Mol/l}$

t	NiDim ₂	$c_X \cdot 10^3$	$k_2 t$	k_2
2	14.2	4.92	3.5	1.75
4	27.2	9.43	7.7	1.92
6	37.1	12.8	11.8	1.97
8	64.6	16.1	16.2	2.03
10	65.5	22.6	19.6	1.96

$T = 20^{\circ}\text{C}$, $c_A = c_B = 0.02 \text{ Mol/l}$

t	NiDim ₂	$c_X \cdot 10^3$	$k_2 t$	k_2
2	1.6	5.46	1.4	0.70
4	3.2	11.0	2.9	0.73
6	5.2	17.9	4.9	0.83
8	6.3	21.8	6.1	0.76
10	8.0	27.8	8.1	0.81

$T = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ Minuten}$

c_A	c_B	NiDim ₂
0.03	0.06	38.4
0.06	0.06	97.1
0.06	0.03	40.1
0.05	0.05	81.4
0.03	0.05	31.7
0.05	0.03	30.6

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie:

$$E_A = \frac{\ln k \cdot 1.98}{\frac{1}{T}} \quad (17)$$

Durch Einsetzen der ermittelten Werte ergibt sich:

$$E_A = \frac{(\ln 15.7 - \ln 0.40) \cdot 1.98}{4 \cdot 10^{-4}} = 16.9 \text{ kcal}$$

Nimmt man bei den Reaktionskonstanten einen mittleren Fehler von 15 % an, so ergibt sich für die Aktivierungsenergie ein Fehler von ± 1 kcal.

Versuch 10 Cyclooctatetraenbildung an Chelaten mit verzweigter Seitenkette

Die Druckreaktion wurde wie bei Versuch 1 bei 95°C und 25 at Acetylendruck in Dioxan als Lösungsmittel mit je 1 mMol des betreffenden Chelates ausgeführt. Auch die Austauschgeschwindigkeit wurde ebenso wie im Versuch 1 bestimmt.

Ergebnisse:

Katalysator	COT-Ausb. in g	Parall.- Vers.	NiDim ₂ mg	rel. COT- Ausbeute N-Me=100	rel. Aust.- Geschwind. N-Me=100
N-Cyclohexyl	3.5	3.1	9.5	55	60
N-Isopropyl	6.0	6.1	13.7	86	87
N-tert. Butyl	5.3	5.0	12.9	82	82

Versuch 11 Dialkylamino-troponimin-Chelate als Katalysatoren

Die Reaktion mit Acetylen wurde wie bei Versuch 1 im Autoklaven bei 95°C und 25 at Acetylendruck ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Dioxan. Der Ligandenaustausch mit Dimethylglyoxim wurde ebenfalls wie bei den anderen Austauschversuchen während 10 Minuten in Tetrahydrofuran vorgenommen.

Ergebnisse:

Katalysator	COT-Ausbeute in g	Benzol- ausbeute in g	Austauschgeschw. mg NiDim ₂
N-Methyl-Troponimin	0.1	0	0
N-Äthyl-Troponimin	0.4	0	0.2

Versuch 12 Katalytische Aktivität von Bis(N-hydroxyalkylsalicylaldimin)-Ni-Komplexen

Die Druckreaktion wurde wie bei Versuch 1 im Autoklaven bei 95°C in Dioxan als Lösungsmittel bei 25 at Acetylendruck mit je 1 mMol Katalysator durchgeführt. Dazu wurde jeweils ein Parallelversuch vorgenommen.

Ergebnisse:

Katalysator	COT-Ausbeute		Benzol- ausbeute	
N-(CH ₂) ₂ -OH	0	0	0	0
N-(CH ₂) ₃ -OH	0.3	0	0	Spur
N-(CH ₂) ₄ -OH	4.8	4.9	2.0	1.8
N-(CH ₂) ₅ -OH	3.9	2.6	0	Spur
N-(CH ₂) ₆ -OH	2.4	2.6	0	Spur
N-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	1.8	1.6	Spur	Spur

Versuch 13 Darstellung der Bis(N-alkylsalicylaldimin)Nickel-Chelate

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde gut getrocknetes, feingepulvertes Bis-Salicylaldehyd-Nickel, hergestellt nach (18), mit einem geringen Überschuß des betreffenden Amines in absolutem Äthanol 10-15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fielen die Chelate, teilweise erst auf Wasserzusatz, kristallin aus.

Versuch 14 Katalytische Aktivität von verbrückten Bis(N-hydroxyalkylsalicylaldimin)Ni-Chelaten

Die Durchführung erfolgte ganz analog den vorausgegangenen Versuchen. Als Lösungsmittel wurde Dioxan verwendet, Reaktionstemperatur 95°C, 25 at Acetylendruck, je Versuch 1 mMol Katalysator.

Ergebnisse:

Katalysatorbrücke	COT-Ausbeute		Benzol ausbeute	
$=N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-N=$	0.1	0	0	0
$=N-(CH_2)_3-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N}-(CH_2)_3-N=$	0.2	0	0	0
$=N-(CH_2)_6-N=$	0.5	0.6	0	0
$=N-(CH_2)_8-N=$	0.4	0.8	0	0

Versuch 15 Katalytische Anlagerung von Acrylnitril an Norbornadien

Zur Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren wurde jeweils 1 mmol davon mit einem Gemisch aus 10 ml Norbornadien (9 g = 0.1 Mol) und 7 ml Acrylnitril (6.6 g = 0.12 Mol) im Einschlußrohr 15 Std. in einem thermostatisierten Bad von 120° belassen. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Reaktionsrohres wurde die Mischung filtriert und im Wasserstrahlvakuum die bis 40° flüchtigen Anteile abgezogen. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum destilliert und gewogen. Als inaktiv erwiesen sich dabei die folgenden Verbindungen: $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, Kupferpulver, Cu(I)-Chlorid, Cu(II)-Chlorid, $NiSO_4$, $PdCl_2$, $PtCl_2$, Bis-acetylacetonato-Ni, Bis-salicylaldehyd-Ni, Bis-salicylaldimin-Ni, $PdCl_2 \cdot 2$ Benzonitril.

Bei folgenden Verbindungen konnte Addition festgestellt werden:

Katalysator	Addukt-Ausbeute (%)	
$Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$	86	90
$Ni(CO)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$	78	85
$Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_2 C_2H_5$	80	87
$Co_2(CO)_8$	13	-
$Co_2(CO)_8 + 2 P(C_6H_5)_3$	28	-
$Ni(CN)_2 \cdot 3 P(C_4H_9)_3$	0.2	

Versuch 16 Umsetzung von Norbornadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit Acrylnitril

2 g nach (30) hergestelltes Norbornadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ wurden mit 10 ml Acrylnitril und 5 ml Benzol im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Öffnung des Rohres wurde von geringen Mengen unlöslicher Produkte filtriert und im Ölvakuum destilliert. Dabei konnten 1.7 g Norbornadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ vom Kp. $95^\circ/0.5$ Torr wieder zurückgewonnen werden.

Versuch 17 Heptatriennitrilsynthese an $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

0.63 g $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (1 mMol) wurden in 100 ml frisch destilliertem Acrylnitril suspendiert und in einen 250 ml Edelstahlautoklaven gegeben. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurden 5 atü Acetylen und 5 atü Stickstoff aufgepreßt. Dann wurde auf 95° aufgeheizt und Acetylen bis zu einem Gesamtdruck von 25 atü nachgepreßt. Nach einiger Zeit setzte heftige Reaktion mit Temperaturanstieg ein. Sie war nach 5 Stdn. beendet. Durch Destillation des filtrierten Bombeninhalts wurden 59 g Heptatriennitril vom Kp. $57-60^\circ/2-3$ Torr erhalten, was einer Ausbeute von 74 % der Theorie bezogen auf eingesetztes Acrylnitril entspricht. Die Identität des Produktes mit dem von T.L.Cairns (31) erhaltenen Produkt ergab sich aus der Übereinstimmung von Brechungsindex (n_D^{25} 1.5540), Siedepunkt und IR-Spektrum.

Versuch 18 Darstellung von $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 3 \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$

6.3 g $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (10 mMol) und 15 g (75 mMol) Tri-n-butylphosphin wurden in 50 ml absolutem Methanol 5 Stunden unter Rückfluß gekocht (Stickstoff als Schutzgas). Das $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ löste sich dabei auf und es entstand eine klare, rote Lösung. Beim Abkühlen der Lösung fiel freigesetztes Triphenylphosphin aus. Dies wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 30° eingengt. Durch Versetzen des öligen Rückstandes mit ca. 25 ml Petroläther und Abkühlung auf -10 bis -20° ließ sich der Komplex auskristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die hellgelben Kristalle bei 81° ; die Ausbeute war 2.4 g entsprechend 33 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Das Dipolmoment der Substanz wurde in Benzol zu 2.44 Debye gefunden.

Analyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{81}\text{P}_3\text{N}_2\text{Ni}$ (716.9)

Ber.	C	63.66	H	11.39	N	3.91	Ni	8.19	P	12.84
Gef.	C	64.81	H	10.15	N	4.40	Ni	8.15	P	12.60

Versuch 19 Darstellung von Koordinationsverbindungen des Nickelcyanids mit Stickstoffbasen

Zur Darstellung wurden jeweils 5 g $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 30 ml abs. Methanol mit dem dreifachen Überschuß an betr. Amin 3 bis 4 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Dabei wandelte sich das $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ langsam in die unten formulierten, schwerlöslichen Komplexe um. Sie wurden abgesaugt und im Vakuum bei 60° getrocknet.

Verbindung	Zers.P.	Ni-Analyse	Farbe	katalyt. Aktivität bei der Acrylnitril-Norbornadienreaktion
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Pyridin}$	305°	Ber. 21.9 gef. 22.1	rosa	0.8 % Ausbeute
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Piperidin}$	236°	ber. 21.0 gef. 21.8	grau-blau	1.6 %
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{Dipyridyl}$	290°	ber. 21.9 gef. 22.6	gelb	0
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{o-Phenanthrolin}$	270°	ber. 20.0 gef. 21.0	ocker	0

Versuch 20 Bildung von 6-Cyan-tetracyclo 3.2.1.1.^{3.8}.0^{2.4}nonan als Funktion der Zeit

Der Versuch wurde ganz analog zu Versuch 15 ausgeführt, nur daß die Reaktion nach den unten angegebenen Zeiten abgebrochen wurde. Die Ausbeuten an Acrylnitriladdukt waren:

	15 Min	50 Min	2 Std	4 Std	15 Std	24 Std
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Spur	0.3 %	50 %	70 %	86 %	87 %
$\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Spur	0.3 %	45 %	60 %	80 %	84 %

Dabei mußte bei Parallelversuchen bis zu 5 % Differenz in der Ausbeute in Kauf genommen werden.

Versuch 21 Bestimmung der Wirksamkeitsdauer der Katalysatoren

Zu Ansätzen aus je 1 mMol $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 10 ml Norbornadien + 7 ml Acrylnitril, die bereits einige Stunden unter den in Versuch 15

angegebenen Bedingungen gelaufen waren, wurde eine neue Mischung aus 10 ml Norbornadien und 7 ml Acrylnitril zugesetzt. Durch Vergleich der Ausbeuten, die so nach einigen Stunden weiterer Reaktionszeit erhalten wurden, mit denen, die ohne erneuten Zusatz von Acrylnitril/Norbornadien-Mischung entstanden waren (Versuch 20), wurde festgestellt, daß die Katalysatoren nach spätestens 15 Stdn. ihre Aktivität verloren haben.

Versuch 22 Untersuchung der Zersetzungsprodukte der Katalysatoren

Die bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Katalysatoren anfallenden Niederschläge wurden abzentrifugiert und zweimal mit Benzol gewaschen. Der beim $\text{Ni}(0)$ -Katalysator anfallende Niederschlag war schwarz, pyrophor und ferromagnetisch. Es handelt sich demnach um metallisches Nickel. Dieser Niederschlag war, wenn er nach vierstündiger Reaktion entnommen wurde, nicht mehr aktiv.

Das bei der Reaktion des $\text{Ni}(\text{II})$ -Katalysators ausgeschiedene Produkt löst sich unter HCN -Entwicklung in Salzsäure und enthält kein Triphenylphosphin mehr. Auch dieser Niederschlag ist nicht mehr katalytisch aktiv.

Versuch 23 Inhibition mit Diphenylphosphinoäthan

Die Ausführung des Versuches erfolgte wie bei Versuch 15, nur wurde zu Beginn eine zum Katalysator äquimolare Menge 1.2-Diphenylphosphinoäthan zugesetzt. Als Katalysatoren dienten dabei $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sowie $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Während bei ersterem die Addition auf diese Weise vollständig inhibiert wurde, ließen sich bei letzterem nach vierstündiger Reaktion 75 % Addukt isolieren.

Versuch 24 Zusatz des chelatisierenden Phosphins zu reagierenden Gemischen

Analog Versuch 24 wurde der Reaktionsmischung eine zum Katalysator äquimolare Menge Diphenylphosphinoäthan zugesetzt, jedoch nicht zu Beginn des Versuches, sondern nach den unten angegebenen Zeiten. Als Katalysator diene hier $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Zusatz des Diphosphins nach Minuten:	0	15	30	60	90	180	
Adduktausbeute:	0	0	0	0.5	20	60	%

Versuch 25 Inhibitionswirkung polarer Verdünnungsmittel

Die Reaktionsmischung aus 1 mMol Katalysator, 10 ml Norbornadien und 7 ml Acrylnitril wurde mit je 10 ml der unten aufgeführten polaren Lösungsmittel versetzt. Im übrigen verlief die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie Versuch 15.

Katalysator	Ausbeute an Addukt nach Zusatz von						
	10 ml Benzol	10 ml CH ₃ CN	10 ml C ₂ H ₅ OH	0.1 Pyridin	1.0 Pyridin	10 ml	
Ni(CN) ₂ ·2 P(C ₆ H ₅) ₃	90	23	10	7	10	0.6	0
Ni(CO) ₂ ·2 P(C ₆ H ₅) ₃	83	20	20	17	25	2	0

Versuch 26 Addition verschiedener Dienophiler an Norbornadien

Es wurden jeweils 10 ml des Vinylogen mit 10 ml Norbornadien und jeweils 1 mMol Katalysator zur Reaktion gebracht. Die Bedingungen waren im allgemeinen wie bei Versuch 15. Nur die mit *) bezeichneten Vinylogen wurden außerdem auch mit Ni(CO)₄ bzw. Bis-Acrylnitril-Nickel als Katalysator bei Temperaturen von 40-60° umgesetzt. Die Aufarbeitung geschah destillativ, die Destillate wurden IR-spektroskopisch untersucht. Folgende Vinyloge wurden eingesetzt: Vinylmethylketon, Vinylbromid, Vinylacetat, Vinylphenyläther, Allylcyanid, Allylbromid, Allen, Äthylen, Butadien, Zimtsäureäthylester, Zimtsäurenitril, Zimtaldehyd, Fumarnitril, Fumarester, Maleinester, Maleinsäureanhydrid *), Citraconsäureanhydrid *), cis-Dibenzoyläthylen, 1-Phenyl-2,2-dicyanäthylen, Tri-cyanvinylbenzol, Acrolein *), Acrylnitril, Crotonitril, Methacrylnitril, 2-Chloracrylnitril.

Die gasförmigen Dienophile wie Äthylen, Butadien, Vinylbromid und Allen wurden im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Von allen aufgezählten Vinylogen ließen sich nur vier anlagern, deren Additionsprodukte unten tabelliert sind:

Dienophil	Ausbeute	Kp.	Fp.	n _D ²⁰	Ber. C	Analyse		
						H	Gef. C	H
Acrylnitril	86	100°/4	-	1.5018	82.72	7.64	82.95	7.77
Methacrylnitril	79	115°/12	-	1.5335	82.98	8.23	83.35	8.19
Crotonitril	84	125°/12	-	1.5402	82.98	8.23	83.25	8.30
Dimethylmaleat	78	120°/4	61°	-	66.09	6.83	66.27	6.50

Alle Addukte weisen keine IR-Absorption im C=C-Bereich auf, dagegen starke Banden im Nortricyclenbereich bei 800/cm.

Versuch 27 Konkurrenzversuche

Zur Ermittlung der relativen Additions geschwindigkeit der Vinylogen an Norbornadien wurden jeweils 50.0 mMol Acrylnitril, Methacrylnitril, Crotonnitril und Dimethylmaleat zusammen mit 50.0 mMol Norbornadien und je 1 mMol der Katalysatoren im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Filtration der Reaktionsgemische und Abdestillation der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte wurde das Gemisch der Addukte gaschromatographisch untersucht. Die Trennung wurde an einer A-Säule bei 200°C vorgenommen (Trärgas Helium). Die Ergebnisse, bezogen auf Acrylnitril = 1.0, sind unten wiedergegeben:

Katalysator	Acrylnitril	Crotonnitril	Methacryln.	Maleinester
$\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$	1.0	0.5	0.3	0.1
$\text{Ni(CO)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$	1.0	0.5	0.4	0.15
$\text{Co}_2(\text{CO})_8 + 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$	1.0	0.4	0.2	0.09

Versuch 28 Anlagerung von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Norbornadien

4.6 g (50 mMol) frisch destillierter Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden mit 9 g (100 mMol) Norbornadien und 0.63 g (1 mMol) $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. 1 mMol $\text{Ni(CO)}_2 \cdot 2 \text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ im Einschlußrohr 15 Stdn. lang auf 120° erhitzt. Nach der Filtration des Reaktionsgemisches wurden die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 10^{-4} Torr destilliert. Die Hauptfraktion ging dabei zwischen 160 und 170° über, sie war noch durch etwas dimeres Norbornadien verunreinigt und wurde deswegen noch zweimal destilliert. Das Produkt erstarrt nach eintägigem Stehen glasig. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol zeigt es einen Schmelzpunkt von 64°. Die Ausbeute bezogen auf Acetylendicarbonester betrug bei beiden Katalysatoren etwa 3.8 g (32% der Theorie).

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (235.3)

Ber.	C	66.56	H	6.03
Gef.	C	66.90	H	5.59

Ohne Katalysator fand unter gleichen Bedingungen keine Addition statt. Im IR-Spektrum der Substanz beobachtet man die C=O-Bande bei 1730/cm und die C=C-Absorption bei 1640/cm.

Versuch 29 Hydrierung des Acetylendicarbonesteradduktes

1 g (42 mMol) des Acetylendicarbonesteradduktes wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit ca. 50 mg eines Ruthenium + Aktivkohle-Katalysators bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach dem Abdestillieren des Methanols hinterblieb ein Gemisch aus Aktivkohlekatalysator und einer farblosen Substanz, die aus Äthanol zweimal umkristallisiert wurde. Sie zeigte dann einen Schmelzpunkt von 60-62° und war laut Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit dem aus Maleinsäuredimethylester und Norbornadien erhaltenen Produkt.

Versuch 30 Verseifung des Acetylendicarbonesteradduktes

Durch einstündiges Kochen des Adduktes mit 20proz. Natronlauge wird der Ester verseift. Nach dem Ansäuern fällt die entsprechende Säure zunächst ölig aus; aus Aceton/Wasser umkristallisiert zeigt sie einen Schmelzpunkt von 228-230°. Ihr IR-Spektrum weist im C=O- und C=C-Bereich drei Banden bei 1701, 1623 und 1582/cm auf. Außerdem findet sich die Nortricyclenbande als Dublett bei 799 785/cm.

Versuch 31 Anlagerung von Diphenylacetylen

3 g (16.8 mMol) Diphenylacetylen wurden mit 7 ml (6.3 g, 70 mMol) Norbornadien und 0.2 g $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Badtemperatur betrug 120°. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Norbornadiens wurde der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Der Vorlauf bestand dabei aus Norbornadien-Dimeren. Der bei 130° - 140°/5 · 10⁻⁴ Torr übergehende Anteil wurde noch einmal destilliert und aus Methanol umkristallisiert. Fp.: 77-80°. Ausbeute: 4.3 g (59 % der Theorie). Bei Verwendung von $\text{Ni(CO)}_2 \cdot 2\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ als Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen bildete sich 1.7 g an Addukt. Die Blindprobe (mehrstündiges Erhitzen von Norbornadien und Tolan im Bombenrohr auf 160°) blieb negativ.

Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (270.4)

Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.1 H 6.75 Mol.Gew. 278

Die Verbindung zeigt das erste Absorptionsmaximum bei 311 m μ (in CHCl₃), eine Bande mit nur schwach ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur.

Versuch 32 Anlagerung von Acetylen

In einem 250 ml Schüttelautoklaven wurden 37 g Norbornadien mit 3 g Ni(CN)₂·2 P(C₆H₅)₃ 12 Stunden bei 80° mit Acetylen bei einem konstant gehaltenen Gesamtdruck von 25 at (N₂-Partialdruck betrug 5 at) umgesetzt. Bei der destillativen Aufarbeitung wurden 5 g einer Fraktion vom Siedebereich 50-55°/12 Torr aufgefangen, aus der durch präparative Gaschromatographie 2.8 g einer einheitlichen Substanz gewonnen wurden. Kp. 52-54°/12 Torr.

Analyse: C₁₁H₁₂ (144.11)

Ber. C 91.6 H 8.4

Gef. C 91.3 H 8.6 Mol-Gew. 144 (Massenspektrographisch)

Infrarotspektrum:

(Frequenzangaben in cm⁻¹, in Klammern Intensität der Bande, Skala 1-10, Sh = Schulter).

3077(6) 3030(8) 2994(6Sh) 2950(9) 2890(9) 2837(4Sh) 1742(2) 1661(1) 1618(3)
1460(2) 1393(1) 1376(1) 1335(1) 1318(1) 1297(6) 1277(4) 1248(4) 1230(2) 1171(2)
1136(1) 1095(2) 1057(1) 1036(1) 1014(3) 997(2) 980(2) 963(2) 948(8) 930(1) 915(3)
900(3) 864(2) 833(5) 803(10) 778(3) 758(2) 690(10).

Die Banden im C-H-Bereich lassen sich wie folgt zuordnen:

3077 und 2994 C-H (Cyclopropyl), 3030 C-H (Olefin), 2950 2837 -CH₂-, 2890 C-H (tertiäre H-Atome). Der C=C-Valenzschwingung dürfte die Bande bei 1618 entsprechen. Die Nortricyclenbande tritt mit hoher Intensität bei 803 cm⁻¹ auf.

Versuch 33 Anlagerung von Tetracyanäthylen an das Produkt aus Acetylen und Norbornadien

500 mg (3.5 mMol) des Acetylenadduktes wurden mit 500 mg (3.9 mMol) Tetracyanäthylen in 10 ml Benzol gelöst und während 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die zunächst aufgetretene tiefe Grünfärbung verschwand nach kurzer Zeit, und eine farblose Kristallmasse schied sich ab. Die Kristallisation wurde durch Abkühlung vervollständigt und das Produkt abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus Aceton zeigte es einen Schmelzpunkt von 238-240°. Ausbeute 340 mg entsprechend 36 % d.Theorie.

Analyse: $C_{17}H_{12}N_4$ (272.2)

Ber.	C	74.98	H	4.44	N	20.57
Gef.	C	74.50	H	4.82	N	20.68

IR-Spektrum:

Die CN-Bande tritt bei 2252/cm auf, im C=C-Bereich liegen Banden bei 1639 und 1605/cm mit geringer Intensität. Banden im C-H-Bereich bei 3077 und 2994/cm, sowie die Nortricyclenabsorption bei 800/cm deuten auf das Vorhandensein der Nortricyclen-Gruppierung.

Versuch 34 Anlagerungsversuch mit Phenylacetylen

10 ml Norbornadien und 7 ml Phenylacetylen wurden mit 0.63 g $Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$ im Bombenrohr 15 Stdn. auf 120° erhitzt. Das nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte hinterbleibende Öl ließ sich auch durch wiederholte Hochvakuumdestillation nicht zur Kristallisation bringen. Es wurde daher in Petroläther an einer Säule von Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 3) chromatographiert. Dabei konnte eine kristalline Substanz vom Fp. 102° erhalten werden, die sich beim Vergleich ihres IR-Spektrums mit dem einer authentischen durch Polymerisation erhaltenen Probe als 1.2.4-Triphenylbenzol erwies.

Versuch 35 Anlagerungsversuche mit anderen Acetylderivaten

Jeweils 7 ml Propargylalkohol, Propargylester, Hexin-1, Heptin-1, Butindiol und Butin wurden mit je 10 ml Norbornadien und 0.63 g $Ni(CN)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$ im Einschlußrohr während 15 Stdn. auf 120° erhitzt. Bei Propargylalkohol trat hierbei eine explosionsartige Polymerisation ein. Bei der destillativen Aufarbeitung konnten bei Butin und Butindiol nur die Ausgangsprodukte zurückerhalten werden; bei Hexin, Heptin und Propargylester traten nicht näher verfolgte Polymerisationen auf. Das Norbornadien wurde in allen Fällen entweder in Form seiner Dimerisierungsprodukte oder aber monomer zurückerhalten.

Versuch 36 Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$

2 g (5.7 mMol) des nach Versuch 37 hergestellten $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Fp. 118° wurden in 6 ml Benzol gelöst und nach Zusatz von 2.9 ml (22 mMol) Eisenpentacarbonyl 24 Stunden lang unter Stickstoff bestrahlt. Zur Bestrahlung wurde ein Glaskolben (Jenaer Geräteglas 20 oder Duranglas) und eine Philips Quecksilberdampflampe Typ HPR 125 W verwendet. Danach wurde Lösungsmittel und überschüssiges

Eisencarbonyl am Wasserstrahlvakuum (Badtemperatur max. 80°) abgezogen, der Rückstand in 15 ml warmem Aceton gelöst und filtriert. Nach Zugabe von 5 ml 2n-Salzsäure fiel ein dunkles Öl aus, von dem abdekantiert wurde. Nach wiederholtem Auflösen in Aceton und vorsichtigem Ausfällen mit Salzsäure kristallisierte die Substanz in roten Nadeln. Sie wurde zur weiteren Reinigung aus Toluol bei 80° umkristallisiert. Danach zeigte sie einen Zers.Punkt von 170°. Ausbeute 550-700 mg (15-20 % d.Th.).

Analyse:	C	H	O	Fe	Mol.gew.
Ber. für $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$	46.88	2.46	23.41	27.25	409.9
Ber. für $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$	47.82	2.57	22.90	26.71	627.9
Gefunden	47.5	2.4	22.9	26.7	646

Das IR-Spektrum zeigt im C=O-Bereich Banden bei 2062, 2045, 2024, 2004, 1984, 1972, 1964, 1955, 1945 cm^{-1} .

Versuch 37 Darstellung von $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ Fp. 118°

45 ml (0.4 Mol) frisch destilliertes Cyclooctatetraen (Siedebereich 24-26°/ 0.5 Torr) wurden mit 20 ml Benzol und 10 ml (75 mMol) Eisenpentacarbonyl unter Stickstoff 96 Stunden lang am Rückflußkühler bestrahlt. Die Bestrahlung wurde im Glaskolben mit einer Philips HPR-Lampe vorgenommen. Nach beendeter Reaktion wurden am Wasserstrahlvakuum Lösungsmittel und nicht umgesetzte Ausgangsprodukte abdestilliert, wobei die Badtemperatur auf 80° gehalten wurde. Nach Aufkochen des zähen, dunkelbraunen Destillationsrückstandes mit 100 ml Äthanol und 3 g Aktivkohle wurde heiß filtriert; aus dem Filtrat kristallisierte nach Zusatz von 3 ml 2n Salzsäure der Komplex in gelben Nadeln aus. Sie zeigten aus Äthanol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 118-120°, Ausbeute 16 g (61 % der Theorie).

Analyse und IR-Spektrum stimmten mit den bei (2) gefundenen Daten überein.

Die Protonenresonanzspektren wurden bei 60 MHz in Deuteriochloroform aufgenommen (38). Sie zeigten folgende Signale:

Bei 20°C: -1.8, -1.9, -2.4, -3.4, -3.7, -5.4, -5.7 ppm rel. zu $SiMe_4$ rel. Fläche: 4 : 2 : 6 : 2 : 2

Bei -38°C: Die Feinstruktur der Banden bei -3.4, -3.7, -5.4 und -5.7 ppm ist nicht mehr vorhanden.

Bei -95°C : -1.6 , -2.3 , -3.4 , -5.4 ppm rel. zu SiMe_4

Verhältnis: $4 : 4 : 2 : 6$.

Versuch 38 Darstellung von $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}(\text{CO})_3$ Fp. 172°

Diese Verbindung entstand bei Versuch 37 als Nebenprodukt und blieb an der Aktivkohle adsorbiert. Sie wurde mit Methylenchlorid davon extrahiert. Nach Ausschütteln der Methylenchloridlösung mit 4n Salzsäure wurden in der Wärme Methanol bis zur Trübung zugesetzt. Beim Abkühlen schied sich die Verbindung in hellgelben Nadelchen aus. Ausbeute 2 g (7.7 % der Theorie) bezogen auf 75 mMol $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fp. 170 - 172° . Analyse und IR-Spektrum stimmten mit den Befunden von (2) überein.

Das Protonenresonanzspektrum, aufgenommen in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standart, zeigt folgende Signale:

-5.78 , -5.67 , -5.37 , -3.42 , -2.75 , -2.9 ppm im Verhältnis:

$4 : 2 : 2 : 4 : 2 : 2$

Versuch 39 Thermischer Abbau von $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}_3(\text{CO})_9$

1.4 g (2.2 mMol) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ wurden in 8 ml Toluol gelöst und im Autoklaven auf 185° erhitzt. Der Druck stieg nach 3 Stdn. auf 8 Atm. an und blieb dann konstant. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Autoklaven mit wenig Toluol verdünnt und filtriert. Der nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Wasserstrahlvakuum hinterbleibende Rückstand löste sich in 5 ml warmem Benzol, aus dem er nach Zusatz von drei Tropfen 2n Salzsäure mit 10 ml Petroläther kristallin ausgefällt werden konnte. Nach Umkristallisation aus Benzol/Methanol zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 190 - 191° . Ausbeute 180 mg (17 % d.Th.).

Analyse:	C	H	O	Fe	Mol.gewicht
Ber.	54.2	3.3	19.6	22.9	488
Gef.	54.2	3.2	20.1	21.0	473

Das Molgewicht wurde osmometrisch in Benzol bestimmt.

Das IR-Spektrum zeigt im C=O-Bereich Banden bei 2057, 2041, 1984, 1950 und zwei schwach ausgeprägte Schultern bei 1960 und 1980 cm^{-1} .

Das Protonenresonanzspektrum, aufgenommen in Deuterochloroform bei 60 MHz, zeigt folgende Signale:

-1.67, -2.66, -3.34, -5.44 ppm rel. zu SiMe_4 , mit den rel. Flächen 3 : 7 : 4 : 2.

Versuch 40 Darstellung von $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ aus $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}(\text{CO})_3$
und Eisenpentacarbonyl

Die Lösung von 2 g (5.7 mMol) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}(\text{CO})_3$ Fp. 118° und 2 ml (15 mMol) Eisenpentacarbonyl wurde 5 Stunden im Autoklaven auf 185° erhitzt. Statt des Eisenpentacarbonyls ließ sich mit gleichem Erfolg auch 1 g Eisentetracarbonyl einsetzen. Der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile des Autoklaveninhaltes hinterbleibende Rückstand ergab nach der Aufarbeitung wie in Versuch 39 1.4 g (49 % d.Th.) an gelbem, kristallinen Komplex vom Fp. 191° , der sich nach IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Produkt des Versuchs 39 erwies.

Versuch 41 Darstellung von $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ Fp. 78°

240 g (2.3 Mol) frisch destilliertes Cyclooctatetraen wurden unter Stickstoff 68 Stunden auf 100° erhitzt. Bei der Destillation des nicht dimerisierten Cyclooctatetraens im Ölvakuum bei einer Badtemperatur von 60° hinterblieb ein öliger Rückstand. Nach Vermischen mit 25 ml Äther wurde dieser auf -10 bis -20° abgekühlt und durch Anreiben oder Impfen zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisation aus 50 ml Äther fielen so 12-14 g des farblosen Dimeren an (5-6 % d.Th.) dessen Fp. bei 78° lag.

Versuch 42 Darstellung von $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}(\text{CO})_3$ Fp. $175-180^\circ$

3 g (14 mMol) des Cyclooctatetraen-Dimeren vom Fp. 78° wurden mit 5 ml Eisenpentacarbonyl (37.5 mMol) und 10 ml Benzol im Autoklaven 2 Stunden auf 185° erhitzt. Dabei trat Druckanstieg auf 9 atm. ein. Der nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei 80° hinterbleibende Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen und durch vorsichtige Zugabe von 2n Salzsäure gefällt. Durch viermaliges Umkristallisieren aus Äthanol ließ sich von dem als Nebenprodukt auftretenden $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ein hellgelber Komplex abtrennen, dessen Fp. dann $175-180^\circ$ (Zers.) betrug.

Analyse:

	C	H	O	Fe	Mol.gewicht
Ber.	65.54	4.63	13.79	16.04	348.17
Gef.	65.3	4.8	13.4	17.0	330

Das Molekulargewicht wurde osmometrisch in Chloroform bestimmt.

D. Literaturübersicht

- (1) G.SCHRÖDER, Z.Angew.Chem. 75, 722 (1963)
- (2) G.N.SCHRAUZER und S.EICHLER, Z.Angew.Chem. 74, 585 (1962)
- (3) W.REPPE, O.SCHLICHTING, K.KLAGER und T.TOEPEL, Liebigs Ann.Chem. 560, 1 (1948)
- (4) C.J.BALLHAUSEN in "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book Inc., New York 1962, S. 261 ff.
- (5) C.M.HARRIS, S.E.LIVINGSTONE und I.E.REECE, Austral.J.Chem. 11, 331 (1958)
- (6) L.SACCONI, P.PAOLETTI und R.CINI, J.Am.Chem.Soc. 80, 3583 (1958)
- (7) R.H.HOLM, J.Am.Chem.Soc. 83, 4683 (1961)
- (8) R.H.HOLM und T.M.MCKINNEY, J.Am.Chem.Soc. 82, 5506 (1960)
- (9) L.SACCONI, P.PAOLETTI und M.CIAMPOLINI, J.Am.Chem.Soc. 85, 411 (1963)
- (10) L.SACCONI, P.L.ORIOLI, P.PAOLETTI und M.CIAMPOLINI, Proc.Chem.Soc. 1962, 255
- (11) R.H.HOLM, K.SWAMINATHAN, J.Inorg.Chem. 2, 181 (1963)
- (12) L.SACCONI, P.PAOLETTI und G.DERLE, J.Am.Chem.Soc. 79, 4062 (1957)
- (13) D.R.EATON, W.D.PHILLIPS und D.J.CALDWELL, J.Am.Chem.Soc. 85, 397 (1963)
- (14) E.D.BERGMANN in "The Chemistry of Acetylene and Related Compounds", Interscience Publ.Inc., New York 1948, S. 93
- (15) Z.KURI und S.SHIDA, Bull.Soc.Chem. Japan 25, 116 (1952)
- (16) H.C.LONGUET-HIGGINS und L.E.ORGEL, J.Chem.Soc. London 1956, 1969
- (17) J.EGGERT, L.HOCK, G.M.SCHWAB, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, S.HIRZEL Stuttgart 1960, S.730
- (18) H.KLEMM und A.RADDATZ, Z.Anorg.Chem. 250, 207 (1942)
- (19) R.WILLSTÄTTER, Chem.Ber. 44, 3428 (1911)
- (20) R.CRIEGEE und G.SCHRÖDER, Ann.Chem. 623, 1 (1959)
- (21) M.AVRAM, E.MARICA, J.POGAY und C.D.NENITZESCU, Z.Angew.Chem. 71, 626 (1959)
- (22) G.N.SCHRAUZER und S.EICHLER, Chem.Ber. 95, 2764 (1962)
- (23) H.K.HALL, J.Org.Chem. 25, 42 (1960)
- (24) G.WILKE, Z.Angew.Chem. 75, 10 (1963)
- (25) vgl. G.N.SCHRAUZER in "Advances in Organometallic Chemistry", Band II, Edited by F.G.A.STONE, Academic Press, New York
- (26) G.N.SCHRAUZER, Chem.Ber. 94, 1403 (1961)
- (27) G.N.SCHRAUZER, Angew.Chem. 76, 28 (1964)
- (28) F.A.COTTON, A.K.FISCHER und G.WILKINSON, J.Am.Chem.Soc. 81, 800 (1959)

- (29) F.BASOLO und A.WOJCICKI, J.Am.Chem.Soc. 83, 520 (1961)
- (30) R.BURTON, M.L.H.GREEN, L.PRATT und G.WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1592
- (31) T.L.CAIRNS, V.A.ENGELHARDT, H.L.J.JACKSON, G.H.KALB und I.C.SAUER, J.Am.Chem.Soc. 74, 5636 (1952)
- (32) L.S.MERIWETHER, E.C.COLTHUP, G.W.KENNERLY und R.N.REUSCH, J.Org.Chem. 26, 5155 (1961)
- (33) A.T.BLOMQUIST und Y.C.MEINWALD, J.Am.Chem.Soc. 81, 4875 (1959)
- (34) S.J.CRISTOL, F.I.ALLRED und D.I.WEITZEL, J.Org.Chem. 27, 4663 (1962)
- (35) F.E.ULLMANN, Chem. and Ind. 1958, 1173
- (36) Nach Untersuchungen von Herrn Dr. J.SAUER, München
- (37) C.J.KRESPAN, B.C.MEKUSICK, T.L.CAIRNS, J.Am.Chem.Soc. 83, 3423 (1961)
- (38) Die Protonenresonanzspektren wurden dankenswerterweise von Herrn Prof. Ing. R.MERENYI, Brüssel, aufgenommen.

Lebenslauf

Am 19. Juni 1938 wurde ich in Bielefeld als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Glockner und seiner Ehefrau Paula, geb. Ohnimus, geboren. Nach Besuch der Volksschule in Sende bei Schloß-Holte (Westfalen) von 1944 bis 1949 und des Max-Planck-Gymnasiums zu Bielefeld von 1949 bis 1958 legte ich dort am 1.3.1958 meine Reifeprüfung ab.

Mit dem Sommersemester 1958 begann ich mein Chemiestudium in München. Hier legte ich im Oktober 1960 mein Diplom-Vorexamen, und im Mai 1962 das Diplom-Hauptexamen ab. Anschließend begann ich mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

